Série A, N° 1059
N° d'ordre : 1082

THÈSES

présentées

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**

pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

par

Liang Tsé YU

1re THÈSE : Conductivité en courant continu des polyamides synthétiques solides.

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 18 juin 1962 devant la Commission d'examen.

M. CHAMPETIER Président
M. MAGAT } Examinateurs
M. ALLARD }

Série A, N° 1059
N° d'ordre : 1082

THÈSES

présentées

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**

pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

par

Liang Tsé YU

1re THÈSE : Conductivité en courant continu des polyamides synthétiques solides.

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 18 juin 1962 devant la Commission d'examen.

M. CHAMPETIER Président
M. MAGAT } Examinateurs
M. ALLARD }

RIJKS U.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen . . . M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse sup. et algèbre sup.
De BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et histol. comparées
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés
PRÉVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
AUGER (P.)	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN (H.)	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du globe
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.)
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale
DRACH (P.)	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches physiques
THOMAS (A.)	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND (M.)	T	Enseignement de physique
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynam. atmosph.
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
De CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du globe
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théor. des nombres
DUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffract. électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
JACQUINOT	T	Spectrosc. et phys. céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie et cristallographie
MATHIEU (J.-P.)	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probab. et phys. math.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Technique aéronautique)
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BÉNARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S).
DUGUÉ	T	Stastistiques mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.)
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applications de l'analyse à la géom.
DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et géol. dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Technique mathémat. de la phys.
ROCH (E.)	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée

Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale
BRUSSET	T	Chimie systématique
LÉVY (M.)	T	Physique théor. des hautes énergies
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécanique théor. des fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS (J.-E.)	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL (André)	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Energét que générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Physiologie vég. (B.M.P.V.)
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay)
NOIROT		Evolution des êtres organisés
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Phys. nucléaire et radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physicochimique
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART		Chimie (P.C.B.)
DODÉ	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques
GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.)
CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS (G.)	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Phys. fond. des haut. énerg. (Orsay)
BRICARD	T	Météorologie et phys. de l'atmosph.
Mme ALBÉ-FESSARD		Psychophysiologie
FRIEDEL		Physique des solides (Orsay)
JULIA (M.)		Etude des molécul. natur. compl.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) - (Orsay)
MAGAT		Physicochimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay)
De POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMÉE	T	Physiologie vég. B.M.P.V. (O
GUÉRIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
CHATELET (M.)		Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
MICHEL (Louis)		Phys. théor. des htes énerg. (
BERGERARD		Zoologie (Orsay)
BERTEIN		Electronique (Orsay)
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (O
Mme COUTURE		Thermodynam. et mécan. ph
ELLENBERGER		Géologie appliquée s. le terr
FRANC		Biologie animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie biologique (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale S.P.C.N.
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE (D.)		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER		Physiologie végétale
TORTRAT		Calcul des probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Méc. ondul. appl. à la chim. et à la physique nucléaire
Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécan. analytique et mécan.
Mlle VEIL		Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. physique et expérime
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucl
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsa
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géogr. phys. et géolog. dyna
COMOLET		Mécanique des fluides
CORABŒUF		Physiologie animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
JULLIEN (J.)		Chimie (P.C.B.)
MALGRANGE		Technique mathém. de la ph
OLIVIER		Anthropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique E.N.S. (Orsay)

Secrétaire général . . . R. POULLAIN

A Monsieur le professeur G. CHAMPETIER
en témoignage de ma respectueuse admiration

A mes parents

A Monsieur R. BUVET
en témoignage de mon amitié

Je remercie Monsieur le professeur MAGAT
et Monsieur le professeur ALLARD
qui ont eu l'obligeance et l'amabilité
de faire partie du jury d'examen.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

CONDUCTIVITÉ EN COURANT CONTINU DES SUBSTANCES MACROMOLÉCULAIRES

Par LIANG-TSÉ YU,
École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris.

Résumé. — Exposé des travaux sur la conductivité en courant continu des substances macromoléculaires solides. L'analyse de ces travaux a montré que l'absorption de molécules d'eau ou de diverses autres impuretés, la température, la tension appliquée et sa durée d'application, les rayonnements ionisants, avaient, sur la conductivité de ces substances, une influence, plus ou moins marquée selon la nature du matériau et les conditions dans lesquelles il se trouve placé.

En fait, l'influence de l'absorption de l'eau et l'influence de la température ont été les seules à être étudiées systématiquement.

Diverses lois ont été établies expérimentalement.

Dans le domaine des taux d'humidité étudiés, la conductivité en fonction du taux varie exponentiellement lorsque celui-ci est faible ; dans le cas contraire, lorsque ce taux est suffisamment élevé, la variation obéit à une fonction puissance. La variation en fonction de la température est une loi du type d'Arrhénius avec des énergies d'activation qui peuvent être variables.

La plupart des substances macromoléculaires solides obéissent à la loi d'Ohm, lorsque la tension appliquée n'est pas trop élevée. La loi de Poole est vérifiée pour certaines d'entre elles.

Il a été observé deux types de régime transitoire. L'un observable aux basses conductivités, et l'autre aux conductivités élevées.

Les principales théories de la conductivité en courant continu de ces substances macromoléculaires sont brièvement passées en revue.

Abstract. — Studies of the D. C. conductivity of macromolecular compounds are reviewed. The analysis of these studies shows that absorption of water molecules or other impurities, temperature, applied-voltage, duration of voltage application, ionizing radiation, affect the conductivity of these compounds. This influence is dependent upon the material and conditions of experiments.

Actually two parameters have been thoroughly investigated : the temperature and the percentage of absorbed humidity.

Experimentally - determined laws have benn established.

In the low percentage absorbed-humidity range, conductivity varies exponentially with it. For higher percentage, the conductivity follows power functions.

The D. C. conductivity varies with temperature according to an Arrhenius law., with activation energies which can be variable.

Ohm's law holds for most polymeric materials when potential difference is low. Some of them obey Poole's law.

Two types of transient phenomenon have been observed ; one for low conductivities, the second one for high conductivities.

The main theories of D. C. conductivity are briefly reviewed.

1. **Introduction. Caractères généraux des phénomènes étudiés.** — La conductivité en courant continu des substances macromoléculaires solides a été l'objet de nombreux travaux depuis quelques décades. Les produits de condensation phénoliques, les textiles et leurs dérivés artificiels furent les premiers composés macromoléculaires solides étudiés, à une époque où ils étaient les seuls à être disponibles. Depuis lors l'apparition des polymères synthétiques a élargi considérablement le champ d'investigations.

Les études ont été engagées dans des optiques diverses. Initialement la conductivité de ces substances a été étudiée dans un but essentiellement pratique, en vue de l'utilisation de leurs propriétés isolantes en électrotechnique. Beaucoup de travaux ont été effectués en ce sens ; les résultats qui y sont décrits n'ont généralement qu'un intérêt technologique. Da d'autres travaux, la conductivité en courant conti a été étudiée en tant que moyen d'approche po l'étude des structures macroscopiques [1] ou mo culaires [2], de propriétés telles que la viscosité ou pour la compréhension de phénomènes tels q l'accumulation de charges électriques statiques cours du filage de certains textiles [4], [5], [6]. Qu ques auteurs utilisent la mesure de la conductivité courant continu pour suivre divers processus : ré tion de polymérisation [7], effets des rayonnemer ionisants [8], [9], ou comme compléments d'inform tions des résultats obtenus en courant alternatif [1 [11].

Le développement de la physique des solides et pl particulièrement l'étude des propriétés électroniqu

a amené un regain d'intérêt pour l'étude des phénomènes de conductivité des substances macromoléculaires ; les techniques expérimentales et les théories élaborées dans le domaine minéral permettent, d'après Szent Gyorgyi [12], d'envisager avec une optique nouvelle, le problème particulièrement complexe que posent les propriétés électroniques de ces matériaux, propriétés dont la conductivité en courant continu ne représente qu'un des aspects.

Cette analyse s'étendra aux polymères synthétiques et naturels. Il n'y a pas lieu en effet, de faire de distinction entre ces deux catégories de composés, puisque par leur structure, ils forment une seule et même famille. Elle ne comprendra pas les développements récents relatifs aux polymères de conductivités électroniques élevées.

Les premiers composés macromoléculaires étudiés : produits de condensation phénoliques, fibres textiles et leurs dérivés artificiels, élastomères naturels, le furent à une époque où leurs structures étaient inconnues, et, à laquelle il n'était pas, en tout cas, question de structure macromoléculaire.

Un article de J. W. S. Hearles [14] donne une vue d'ensemble détaillée des travaux concernant les macromolécules à l'état de fibre, nous n'en extrairons que les résultats les plus intéressants pour notre étude.

Nous décrirons d'abord les techniques et les éprouvettes utilisées, puis les résultats obtenus sur diverses substances macromoléculaires ; les études faites sur des produits industriels dans un but essentiellement technologique seront éliminées du fait des difficultés posées par l'interprétation de leurs résultats.

L'expérience a montré que toutes les substances mises dans des conditions appropriées étaient susceptibles de conduire un courant électrique, très faible pour certaines, mais néanmoins décelable avec des appareils sensibles. Deux techniques expérimentales simples permettent d'étudier la conductivité en courant continu des polymères solides : après insertion de l'échantillon en plaque entre deux armatures métalliques, il est possible : d'une part, d'appliquer une tension constante et d'observer l'intensité qui en résulte, d'autre part, d'injecter un courant constant à travers l'échantillon et de mesurer la chute de tension produite entre ses extrémités. Cette dernière méthode nécessite l'utilisation d'un générateur de courant continu de très haute impédance interne et cette technique n'a que récemment été mise au point [13]. Dans l'analyse bibliographique qui suit, nous nous référons uniquement aux résultats des mesures effectuées avec la première méthode, celles relatives à la seconde étant très peu nombreuses.

Les polymères étant des substances généralement très peu conductrices, leur conductibilité dépendra de multiples facteurs qui doivent être fixés et bien précisés, si l'on désire des mesures valables. Si U est la tension appliquée aux bornes de l'échantillon à l'instant origine et i l'intensité du courant qui en résulte à l'instant postérieur t, la conductivité instantanée au temps t, sera définie par :

$$\sigma(t) = i(t)/U.$$

En effet, les mesures effectuées sur diverses substances par de nombreux auteurs montrent que l'intensité i décroît au cours du temps et atteint après un temps variable, une limite asymptotique (intensité ou courant stationnaire), dont la valeur peut être plusieurs milliers de fois moindre que celle de l'intensité initiale. L'existence de ce courant variable avec le temps, appelé parfois courant de régime transitoire ou plus simplement courant transitoire, ne permet pas lorsqu'elle se manifeste, de définir d'une façon simple la conductivité spécifique du matériau, comme on le fait dans le cas des conducteurs métalliques. Certains auteurs pour définir la conductivité, se contentent cependant de la valeur correspondant soit à l'intensité stationnaire, soit à l'intensité initiale, soit à celle mesurée à un instant choisi arbitrairement.

De nombreux facteurs physico-chimiques ont une influence marquée sur la conductivité : tels que la température, la présence d'humidité absorbée ou d'impuretés polaires, qui l'accroissent dans des proportions plus ou moins grandes. Les rayonnements ionisants agissent parfois dans le même sens. La valeur de la tension appliquée, l'histoire thermique antérieure peuvent également conduire à des valeurs variables de la conductivité.

2. **Éprouvettes et dispositifs de conditionnement utilisés.** — Par leur forme et leur état, les éprouvettes utilisées pour l'étude des polymères solides, peuvent se classer en deux catégories : l'une comprend les éprouvettes en plaque ou en film, l'autre celles constituées de une ou plusieurs fibres. Les éprouvettes de la dernière catégorie ont été surtout utilisées pour l'étude des polymères naturels puisque ceux-ci se présentent fréquemment sous forme de fibres.

Parmi celles-ci, les éprouvettes utilisées par Slater [15], Marsh et Earp [16], Tsunokaye et Enomoto [17], Weidmann [18], Axhausen [19], Keggin et ses collaborateurs [5], Baxter [20] étaient constituées d'un fil de longueur variable, alors que celles utilisées par Murphy et Walker [21], [22], [23], Walker [24], [25], Hearles et Jones [26], Weidmann [17], News [27], [28] comportaient plusieurs fils en parallèle. Les contacts entre éprouvettes et armatures se faisaient à l'aide de dispositifs variés : par serrage des extrémités du ou des fils, à l'aide de machoires métalliques ou de pinces [19], [23], [26], ou par fixation à l'aide de colles conductrice, [16] ou d'encre de Chine [15]. Les armatures étaient en cuivre, en laiton [16], [24], en platine, en étain [29], etc.... La conductivité transversale a été l'objet de quelques travaux [30], [21], [22], [23], [31], mais dans le cas de polymère en fibre, les résultats obtenus sont difficiles à interpréter ; le phénomène de transport est alors très complexe et le courant est très affecté par le contact des fibres voisines.

Les inconvénients de telles éprouvettes sont multiples : le grand nombre de fils utilisés, et la faiblesse de leur diamètre, augmentent considérablement les possibilités de conduction superficielle ; si l'étude des fibres relativement conductrices se fait sans trop de difficultés, celle des fibres dotées de faibles conductivités se trouve rendue plus difficile et reste entachée d'erreurs.

La plupart des polymères synthétiques et quelques protéines naturelles ont été étudiés à l'aide d'éprouvettes en plaque ou en film ; l'épaisseur était comprise entre 0,01 et 5 mm et la forme généralement circulaire.

Un anneau de garde éliminait les courants parasites superficiels.

Les contacts entre les électrodes et l'échantillon se faisaient par l'intermédiaire d'armatures métallisées ou graphitées. Les armatures métallisées étaient obtenues par évaporation [32, 33, 34, 35] ou par dépôt cathodique d'un métal sous vide, ou par réduction d'un sel par le formol. Les armatures graphitées [36, 37, 38, 32] ou constituées de toute autre substance [39], étaient obtenues par dépôt à partir de solutions colloïdales du conducteur. Les armatures de mercure ont été également utilisées [40]. Quelques auteurs ont simplement enserré l'éprouvette entre deux plateaux métalliques [41, 42]. Quelques protéines à l'état de poudre, ont été étudiées à l'aide d'éprouvettes en pastilles [43, 44, 45].

Le conditionnement des éprouvettes a été obtenu en plaçant celles-ci dans une enceinte étanche dont l'humidité était contrôlée par l'emploi de solutions adéquates [5, 15, 16, 18, 21, 23, 26, 27, 28, 29]. Quelques auteurs ont conduit leurs mesures à l'intérieur même de cette enceinte [20, 21, 29], d'autres retiraient leurs éprouvettes et effectuaient des mesures rapides avant qu'une variation notable du taux d'humidité ait eu lieu [26, 42]. Cette méthode de conditionnement ne permet pas de faire des mesures continues en fonction de la température à taux d'humidité constant, chaque changement de température entraînant la nécessité de changer de solution.

Sullivan [46] en utilisant de la cire paraffinique a transformé le système d'électrodes en une enceinte fermée, épousant parfaitement les formes de l'éprouvette ; celle-ci se trouve alors isolée et conserve son taux d'humidité initial puisque les molécules d'eau n'ont plus la possibilité de s'échapper.

3. **Résultats expérimentaux.** — Bien que Hearles [14] ait signalé un travail de Gray sur la conductivité de la soie et de la laine au XVIII^{e} siècle, en fait les recherches systématiques relatives à la conductivité en courant continu des substances macromoléculaires n'ont débuté qu'en 1914, avec le travail d'Evershed [47] sur la cellulose du coton, suivi immédiatement de celui de Curtis [40] portant également sur le coton et sur les bakélites. Ces premières études ont quelque peu dégrossi le problème, malgré l'obtention de résultats divergents et incohérents. Les travaux de Kujirai et d'Akakira [30] en 1923 ont dégagé les influences essentielles définissant la conductivité : absorption de l'humidité, d'impuretés diverses, influence du temps, de la tension appliquée et de traitements variés. L'apparition des polymères synthétiques vers les années 1930, a agrandi le domaine des investigations et provoqua une multitude d'études surtout technologiques.

3.1. Influence de la présence d'impuretés. — 3.1.1. *Eau.* — Les premiers chercheurs avaient constaté une grande influence de la présence d'humidité absorbée sur la conductivité ; celle-ci se trouvait augmentée par la présence de molécules d'eau, dans des proportions variables suivant la nature des échantillons étudiés et les conditions dans lesquelles ils étaient placés.

Les résultats obtenus sur un grand nombre de composés, conduisent à une représentation graphi qualitative correspondant à celle donnée par la figur La courbe peut être divisée en deux parties : la p mière correspond aux faibles taux d'absorption, d

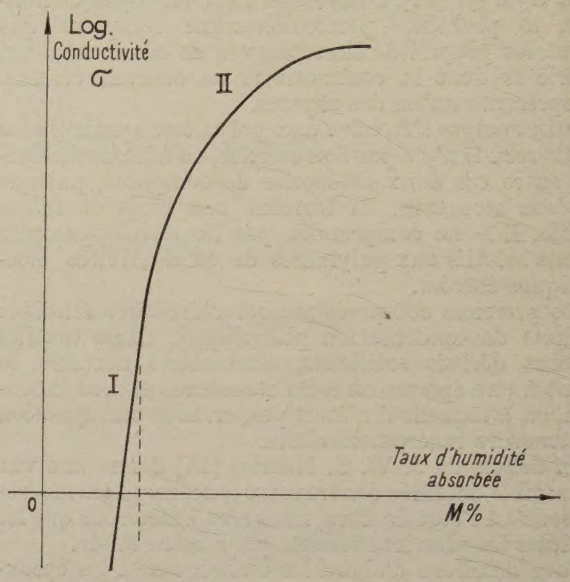

Fig. 1. — Allure générale de la variation du logarithme la conductivité des polymères solides en fonction taux d'humidité absorbée.

les coordonnées du graphique elle reste sensibleme rectiligne et peut donc être représentée par u variation exponentielle de σ :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \alpha M/M_0, \qquad (1$$

la seconde, relative aux taux élevés est voisine d'u courbe donnée par une équation de la forme :

$$\sigma = \sigma'_0 (M/M_0)^n, \qquad (2$$

où σ_0 et σ'_0 sont des constantes de l'éprouvette et d conditions autres que l'humidité dans lesquelles elle trouve placée ; M_0 est la masse de l'éprouvette rigo reusement déshydratée, α et n sont des constant caractéristiques du matériau.

Enfin, quelques chercheurs [31, 48, 49] ont consta que la conductivité de certains polymères suivait fonction de la teneur en humidité une relation de forme :

$$\sigma = \sigma \ (M/M_0 + M)^n, \qquad (3$$

où σ'_0 est une constante de l'éprouvette, les autres sy boles gardant la même signification que précédemmen

A la suite de difficultés opératoires liées à leur natu certains polymères n'ont été étudiés que dans intervalle restreint du taux d'humidité, les résulta partiels obtenus, cependant, cadrent bien avec l résultats d'études plus complètes de polymères voisi

L'ensemble des travaux qui ont été effectués sur cellulose et ses dérivés, montre que la conductivi varie en fonction du taux d'humidité, selon une rel tion du type (1) ou du type (2) suivant la valeur taux. Les différents composés de cette famille se di tinguent les uns des autres par des valeurs de α et de

différentes. Kujirai et Akakira [30], Murphy et ses collaborateurs [21, 22, 23, 50], Axhausen [19], News [28], Walker [24], Hearles et Jones [26] et Slater [15] qui étudièrent la cellulose en fibre, Sullivan [51] en forme de plaques, Keggin et ses collaborateurs [5] les fibres de lin, ont trouvé des valeurs de n qui s'échelonnaient entre 9,4 et 12,5 avec une moyenne de 10,3. La plupart des auteurs précités ont également étudié les dérivés de la cellulose. Ainsi pour la viscose [5, 18, 19, 26], la cellulose acétylée, [52, 53] des valeurs de n ont été obtenues qui s'échelonnent à peu près dans le même intervalle que pour la cellulose pure, exception faite des acétates [18, 19, 46, 52] qui correspondent dans l'ensemble à des valeurs plus faibles. Il est remarquable que par les valeurs de n, la cellulose et ses dérivés peuvent se classer dans une même famille.

Les protéines naturelles ont été l'objet de travaux similaires ; la fibroïne de la soie [23, 28, 54], les kératines de la laine [5, 16, 19, 23, 28], la caséine [29], la gélatine [36], ont donné des résultats analogues aux précédents ; mais les valeurs de n sont très différentes de celles obtenues pour la cellulose et ses dérivés et s'échelonnent entre 15 et 19, avec un groupement dense autour de 16. La conductivité de l'alcool polyvinylique obéit également à la même loi [55]. Enfin certains travaux, portant sur la kératine [37, 56], la gélatine [36, 57], l'hémoglobine [58], ont conduit à des résultats qui peuvent être qualitativement représentés par une courbe semblable à celle de la figure 1.

On constate sur l'ensemble des résultats qu'il existe une corrélation assez lâche entre la valeur de n et le niveau de conductivité du matériau ; lorsque celle-ci est faible, la valeur correspondante de n est élevée, fait qui peut être rapproché d'une corrélation entre l'énergie d'activation E et le niveau de conductivité du matériau. Aucune différence fondamentale n'a été constatée entre les résultats obtenus sur des éprouvettes formées de fibres et des éprouvettes en plaque ou en film.

3.1.2. *Molécules polaires. Impuretés ioniques. Molécules non polaires.* — Quelques auteurs ont étudié l'effet dû à la présence de molécules de solvants polaires autres que des molécules d'eau. Baxter [20] a montré que pour la kératine de la laine, la conductivité variait avec la teneur en alcool méthylique selon une loi du type (2) avec $n = 10{,}2$. L'influence de la présence d'alcool est donc apparemment semblable à celle observée pour le cas de l'eau et semblerait donc régie par les mêmes mécanismes ; cependant, elles diffèrent l'une de l'autre par la valeur de l'intensité des effets, ce qui correspond dans les formules du type (2) à des valeurs différentes des exposants. Des résultats semblables ont été constatés par King et Medley [37] en ce qui concerne l'influence des acides acétique et formique pour la kératine et le nylon 6-6.

L'influence de la présence d'ions dans le matériau a été étudiée par de nombreux chercheurs. Cependant, ces études n'ont pas été systématiques comme pour le cas de l'influence de l'eau ou des solvants polaires. Certains d'entre eux introduisaient des ions étrangers [37], [51] dans l'éprouvette en l'immergeant dans une solution saline de concentration et de nature appropriées ; d'autres ont procédé inversement en étudiant d'abord un matériau impur qu'ils ont ensuite lavé à l'eau distillée pour enlever les ions absorbés [16, 27, 50, 53]. Tous ont constaté que la présence d'ions augmente la conductivité dans des proportions très variables.

Pour un même taux d'humidité, cette augmentation dépend de la nature des ions [37, 59] : ainsi contrairement aux chlorures de sodium ou de potassium [37], les sulfates de magnésium ou de calcium n'ont pratiquement pas d'influence. La présence d'ions ne modifie pas fondamentalement la forme des courbes conductivité-taux d'humidité ou taux d'impuretés polaires [29, 37, 51].

Les molécules peu ou non polaires absorbées ne modifient pas sensiblement la conductivité des polymères lorsque leur concentration est faible [16] : Marsh et Earp ont constaté que la conductivité d'une éprouvette de kératine n'a pas changé après absorption d'huile végétale ou minérale.

3.1.3. *Plastifiants.* — Un plastifiant n'étant qu'une impureté ajoutée volontairement, son influence sur la conductivité dépendra de la nature des molécules qui le composent et des interactions qu'elles sont susceptibles d'engendrer. Par exemple, si les molécules du plastifiant sont ioniques, polaires ou polarisables, on devra s'attendre à des effets semblables à ceux que peuvent engendrer les molécules d'eau, c'est-à-dire : à un accroissement de conductivité quand on ajoute du plastifiant. C'est ce qui a été observé par Fuoss sur le système chlorure de polyvinyle-diphényle [60] ; cet auteur a également étudié quantitativement le système chlorure de polyvinyle phosphate de crésyle neutre [16] et a établi que sa conductivité varie selon la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp - (\alpha p), \qquad (4)$$

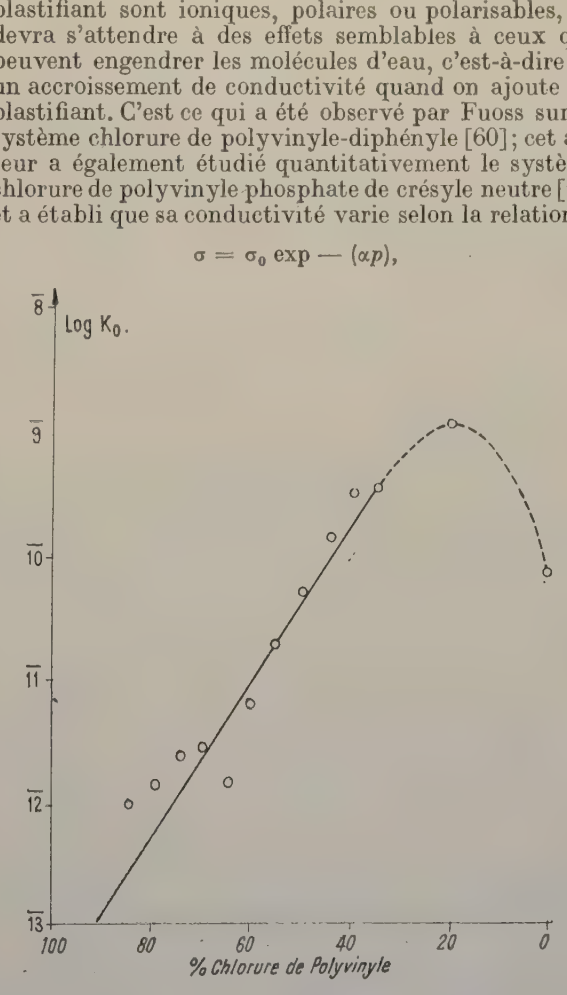

Fig. 2. — Influence de la quantité de phosphate tricrésylique absorbée sur la conductivité en courant continu d'un chlorure de polyvinyle (d'après [61]).

où α est une constante, p le pourcentage de plastifiant (*fig.* 2).

Davies et ses collaborateurs [62] ont retrouvé les résultats de Fuoss pour le système chlorure de polyvinyle-phosphate-tricrésylique ; les mêmes observations ont été faites par d'autres auteurs pour des plastifiants différents [6, 64].

3.2. Les phénomènes transitoires. — Les polymères solides présentent, suivant les conditions dans lesquelles ils se trouvent placés, un courant de régime transitoire, d'origine diélectrique ou dû à des déplacements d'ions.

Le premier type de courant transitoire est observable lorsque la conductivité de l'échantillon est faible et inférieure à 10^{-12} ou 10^{-13} Ω^{-1}/cm ; l'ensemble des résultats montre que la loi de variation au cours du temps est alors de la forme :

$$i = A.t^{-n}. \qquad (5)$$

Cette formule n'est autre que la loi de Curie-Von Schweilder [65, 66] trouvée pour les substances minérales, dans laquelle A et n sont des constantes, la première dépendant de l'éprouvette et des conditions imposées, la seconde caractéristique du matériau ; t est le temps, compté à partir de l'instant où la tension est appliquée. Nous constatons donc que les phénomènes transitoires présentés par les substances macromoléculaires solides sont analogues à ceux observés pour les substances minérales ou organiques solides.

Le phénomène transitoire correspond à une accumulation d'électricité par le matériau [67] qui de ce fait se polarise ; la valeur de la polarisation dépend de la conductivité stationnaire de l'échantillon et de la tension appliquée et dans la plupart des cas elle est une fraction notable de celle-ci. Cette polarisation donne naissance à un courant de décharge lorsque les bornes de l'éprouvette sont mises en court circuit, sa variation au cours du temps obéit à une loi du type :

$$i = A' t^{-n'}. \qquad (6)$$

Cette loi est semblable à la précédente ; t est le temps compté depuis l'instant où la tension est retirée ; n' a généralement la même valeur que n. Souvent A' est identique (aux erreurs d'expérience près) à A, et si $n = n'$, le phénomène transitoire est un phénomène renversable et doit obéir au principe de superposition et en conséquence à la loi d'Ohm [68, 69].

Munick [32] en étudiant le polytétrafluoréthylène, le polyéthylène, le polyméthacrylate de méthyle, le fluoréthylène, le polystyrène, a établi que les variations des courants transitoires de charge et de décharge, obéissaient respectivement à une loi du type (5) et (6) ; les valeurs de la constante n étaient comprises entre 0,7 et 1,1. Les phénomènes transitoires présentés par les trois derniers composés étaient réversibles ($A = A'$) et obéissaient donc au principe de superposition. Elrich [11] a trouvé pour le polyméthacrylate de méthyle et le polystyrène des résultats analogues à ceux de Munick. Le chlorure de polyvinyle plastifié a été étudié par Fuoss [70], Kallweit [41] et Lacoste [34], ce dernier trouve une valeur de n égale à 1,16. Les polyesters [41], la cellulose et ses dérivés [22, 30], la kératine de la laine [20] et la fibroïne de la soie [30], les bakélites [40], présentent des phénomènes transitoires, observés par de nombreux auteurs, mais qui n'ont pas été étudiés systématiquement d'une façon quantitative ; le plus souvent seule en est donnée une description qualitative.

Il a été signalé que l'humidité faisait disparaître apparemment le phénomène transitoire [20].

L'amplitude du courant transitoire augmente avec la température [32] mais beaucoup moins que le courant stationnaire correspondant ; ce qui expliquerait la disparition apparente quand la température augmente.

Le courant transitoire d'origine ionique a été observé pour des matériaux qui présentaient des conductivités relativement élevées, de l'ordre de 10^{-8} Ω^{-1}/cm. Il variation au cours du temps n'a pas été étudiée quantitativement, aucune loi n'a été établie. D'après Heales [72], ce courant transitoire dépendrait de la nature des électrodes, augmenterait avec le taux d'humidité de l'éprouvette et celui des autres impuretés contenues son importance relative dépendrait de la valeur de la tension appliquée.

Ce courant de régime transitoire correspond également à une accumulation d'électricité par le matériau qui de ce fait se polarise ; la valeur de la polarisation mesurée en circuit ouvert, n'excède généralement pas deux volts, bien que des tensions élevées aient été appliquées [22, 54, 72] et diminue constamment au cours du temps. Cette décroissance au cours du temps est d'autant plus lente que la valeur et la durée d'application de la tension ont été plus élevées. La nature des électrodes et les conditions dans lesquelles se trouve l'éprouvette influencent également l'allure de la variation de la polarisation au cours du temps [72].

Le phénomène transitoire d'origine ionique a été observé sur la cellulose [21, 23, 71, 72] et ses dérivés [71, 72] sur les kératines [71, 72, 54], la gélatine (39) qui toutes se trouvaient dans un état très hydraté ou à des températures suffisamment élevées et sur le poly-4-vinyl-pyridine très plastifié [108].

Les deux types de phénomènes transitoires ont pu être observés sur une même éprouvette [30] lorsqu'on a fait varier suffisamment les conditions physiques telles que la température ou l'humidité.

L'ensemble des travaux montre que les phénomènes transitoires ont été moins systématiquement étudiés que l'influence de l'humidité ; la plupart des travaux ne donnent que des résultats qualitatifs et partiels qui sont généralement inutilisables. Cet état de fait est dû en partie à l'optique et aux buts des recherches, aux dispositifs expérimentaux inadéquats, aux difficultés d'obtention d'une analyse satisfaisante et de résultats reproductibles, dues à la lenteur de la restauration des propriétés qui a découragé les chercheurs.

L'origine du courant transitoire d'origine diélectrique est encore très discutée ; certains auteurs [73, 74] suggèrent qu'il serait dû à des déplacements limités d'ions ou à des rotations dipolaires [32] à l'intérieur du matériau ; pour d'autres [75] il serait dû aux électrodes. Le comportement de ce courant transitoire ne se distingue pas de celui observé sur les substances minérales

isolantes tels que le mica, le quartz, les verres ou sur les substances organiques telle que la cire carnauba. L'analyse phénoménologique effectuée sur ces substances pourra donc être utilisée pour les substances macromoléculaires solides. Cette analyse consiste à assimiler l'éprouvette à un système composé de condensateurs de capacités C_i et de résistances en série R_i ; à chaque cellule d'ordre i correspond un temps de relaxation $\tau_i = R_i C_i$. Au moment de la charge, chaque petit système élémentaire se charge suivant une loi

$$d_i = dA \exp(-t/\tau_i), \qquad (7)$$

où dA est l'amplitude maximale de l'intensité di. L'intensité totale sera obtenue en sommant di, pour tous les éléments [76].

Dans le cas d'une hypothèse où le phénomène transitoire serait dû à la rotation dipolaire des molécules, Wagner [77] a suggéré une distribution des temps de relaxation des dipoles moléculaires permettant d'interpréter certains résultats.

La nature du courant transitoire qui se manifeste, pour les polymères possédant des conductivités élevées, est beaucoup plus facile à établir. La faible polarisation et la non-obéissance à la loi d'Ohm sont des arguments assez sérieux à l'appui d'une origine ionique. Dans certains cas, il a été possible de caractériser le passage du courant, grâce aux phénomènes observés aux électrodes [78].

3.3. Influence de la température. — L'ensemble des travaux effectués sur les polymères solides, montre que la conductivité stationnaire varie vis-à-vis de la température, suivant une loi du type :

$$\sigma = \sigma_0 \exp - W/kT, \qquad (8)$$

dans laquelle σ_0 est une constante d'éprouvette et dépend des conditions imposées ; k et T sont respectivement la constante de Boltzmann et la température absolue ; W est l'énergie d'activation, mais ne garde une valeur constante que dans un intervalle généralement restreint de température.

Les résultats de certains travaux, parmi les premiers surtout, furent mal exprimés et étaient souvent inconstants ; les auteurs avaient alors constaté que dans un intervalle restreint de température, la conductivité variait suivant une loi de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \alpha\theta, \qquad (9)$$

où α et θ sont respectivement une constante du matériau et θ la température centigrade. Il est facile de voir que (9) n'est qu'une forme approchée de (8) lorsque T varie très peu, en développant (8) au voisinage de la température moyenne de l'intervalle considérée.

Le tableau I donne la valeur des énergies d'activation et le niveau de conductivité correspondant.

Le polyméthacrylate de méthyle étudié par Munick [33] présente une anomalie par rapport à l'ensemble des polymères, sa conductivité en fonction de la température suit une loi de la forme :

$$\sigma = A_1 \exp\left(-\frac{W_1}{kT}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right). \qquad (10)$$

Le terme correspondant à l'énergie d'activation la plus élevée prédomine vers les hautes températures, par contre, celui correspondant à l'énergie la plus faible prédomine vers les basses températures. De ce fait, il existerait une région dite de transition dans laquelle les deux termes sont d'importance voisine. Ces deux termes indiqueraient la présence de deux sources de conductivité. En fait, l'examen du niveau de conductivité du polyméthacrylate de méthyle de Munick, amène à penser que la présence du phénomène transitoire serait la cause du second terme. Strella et ses collaborateurs [79] trouvent des résultats analogues. Fowler et Farmer [80] qui ont également étudié le polyméthacrylate de méthyle n'avaient pas retrouvé ces résultats.

L'examen du tableau I permet de constater que le groupe des protéines naturelles est relativement homogène par la valeur des énergies d'activation, qui se situent entre 1,25 et 1,5 électron-volt. Les niveaux de conductivité de ces protéines sont également très groupés et se situent tous aux environs de 10^{-14} et 10^{-12} Ω^{-1}/cm à 400 °K. Les polymères synthétiques, par contre, forment un groupe hétérogène ; les valeurs de l'énergie d'activation s'étalent dans des limites assez larges, mais sont toujours élevées. Cependant, certains polymères très peu conducteurs possèdent des énergies d'activation anormalement basses.

L'ensemble des résultats montre que, à quelques exceptions près, les substances possédant une énergie d'activation élevée ont généralement une faible conductivité.

La présence d'impuretés peut perturber la forme des courbes intensité-température et les faires dévier de la loi (8) [81, 62], généralement la valeur de l'énergie d'activation se trouve diminuée [62, 60, 83] (figure 3). Le tableau II donne la variation de l'énergie d'activation du chlorure de polyvinyle plastifié en fonction

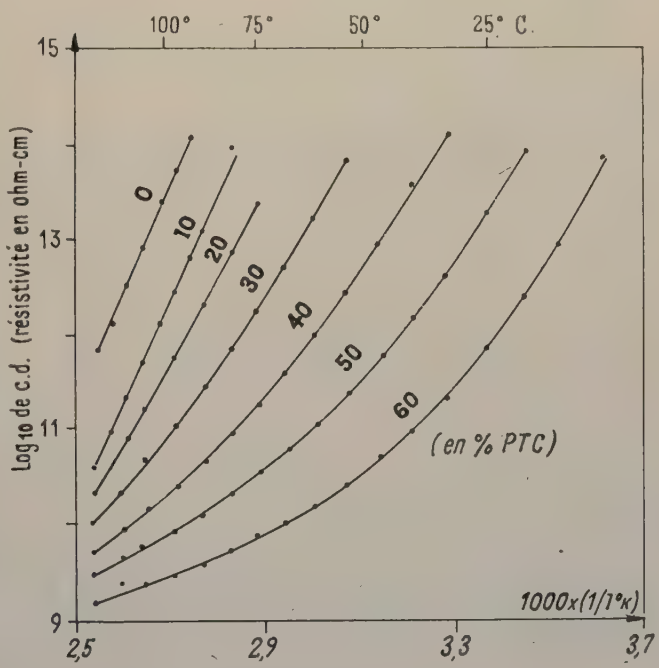

Fig. 3. — Variation de la conductivité en fonction de la température pour quelques valeurs de la concentration de phosphate tricrésylique (Réf. 62).

TABLEAU I

ÉNERGIE D'ACTIVATION POUR QUELQUES SUBSTANCES MACROMOLÉCULAIRES

POLYMÈRES	RÉFÉRENCES	ÉNERGIE D'ACTIVATION EN E. V.	CONDUCTIVITÉ Ω^{-1} cm^{-1}	FORME DES ÉPROUVETTES
Thymus nucléoprotéine	44	1,28	$6{,}2 \times 10^{11}$ *	Pastille
Thrombine	44	1,29	$2{,}6 \times 10^{11}$ *	»
Lysozyme	44	1,31	$3{,}8 \times 10^{11}$ *	»
Fibrinogène	44	1,34	$3{,}9 \times 10^{11}$ *	»
Albumine du plasma bovin	44	1,39	$6{,}2 \times 10^{11}$ *	»
Virus de la mosaïque du tabac	44	1,46	$1{,}1 \times 10^{13}$ *	»
Élastine	44	1,45	2×10^{14} *	»
Poly. L Styrosine	44	1,49	$1{,}6 \times 10^{12}$ *	»
Globine	44	1,48	$4{,}5 \times 10^{13}$ *	Cristal
Insuline du porc : basse température	44	1,45	$3{,}2 \times 10^{12}$ *	Pastille
» haute température	44	1,65	$1{,}3 \times 10^{14}$ *	»
Polyglycine	44	1,49	$1{,}6 \times 10^{13}$ *	»
»	43	1,56	2×10^{13} *	»
Collagène	44	1,37	$2{,}9 \times 10^{13}$ *	»
»	20	1,36		»
Hémoglobine naturelle	43	1,33	$5{,}4 \times 10^{11}$ *	Pastille
Hémoglobine dénaturée	44	1,44	$1{,}1 \times 10^{12}$ *	»
Kératine de la laine	20	1,34		Fibre
Fibroïne de la soie	20	1,34		»
Gélatine	44	1,52	$4{,}7 \times 10^{13}$ *	Plaque
Hémoglobine	43	1,37	$4{,}6 \times 10^{12}$ *	Pastille
Polyméthracrylate de méthyle :				
Basse température	33	1,5	$\simeq 5 \times 10^{19}$ **	Plaque
Haute température	33	2,7-3		»
Toute température	80	1,6	$1{,}3 \times 10^{17}$	»
Chlorure de polyvinyle :				
20 % diphényle	81	1,73		»
40 % de phosphate tricrésylique	85	1,08		»
Chlorure de polyvinyle	41	1,40	6×10^{15} **	Plaque
Chlorure de polyvinyle :				
Méthyl maléate (astralon)	41	1,1		»
Éthyl maléate (astralon)	81	1,86	2×10^{15} **	»
Chloracétate de polyvinyle	82	1,5		»
Polyacrylonitrile, haute température	82	0,7		»
Polyacrylonitrile	90	1,7		»
Polyéthylène	86	1,5	10^{19} (*b*)	»
Polyéthylène (Trolen)	41	2,8	7×10^{15} **	»
Polyéthylène-téréphtalate (melinex)	109	1,3	2×10^{20} (*a*)	»
Térylène	89	1,48		»
Polyester (mylar)	84	1,56		»
Polyester insaturé (Palatal 4)	41	1,4	4×10^{15} **	»
Polyester insaturé (Palatal)	41	0,506	10^{16} **	»
Polyester	41	1,1	2×10^{15} **	»
Polytétrafluoréthylène (Téflon)	87	1,1	$2{,}4 \times 10^{16}$ (*a*)	»
Chlorotrifluoréthylène (Hoftalon)	41	1,05	5×10^{14} **	»
Éthoxyline (araldite)	41	2,18	5×10^{17} **	»

TABLEAU I (*suite*)

Polymères	Références	Énergie d'activation (en EV)	Conductivité Ω^{-1} cm^{-1}	Forme des éprouvettes
—	—	—	—	—
Copolymère de Styrène et d'acrylonitrile (Trolitul)	41	1,78	3×10^{14} **	»
Cellulose	20	0,96		Fibre
Acétate de cellulose (Trolit W)	41	0,94	4×10^{15} **	Plaque
Acétate de cellulose secondaire (Écarit)	41	0,94	10^{12} **	»
Polyamide 6-6	2	1,26	5×10^{12} ***	»
Polystyrène	88	1,2	10^{17} (*a*)	»

* Conductivité extrapolée à 400 °K.
** Conductivité à 20 °C.
*** Conductivité à 71 °C.
(*a*) Conductivité à 60 °C.
(*b*) Conductivité à 20 °C.

de la teneur en phosphate-tricrésylique. Fuoss [60] a trouvé que l'énergie d'activation W du chlorure de polyvinyle variait en fonction du taux de plastifiant (diphényle) suivant une relation :

$$W = W_0 - \alpha \operatorname{Log} \rho, \qquad (11)$$

TABLEAU II

Influence de la teneur en plastifiant (Phosphate tricrésylique) sur la valeur de l'énergie d'activation du chlorure de polyvinyle [62].

°/₀ de T. C. P.	Énergie d'activation a 110 °C	W activation a 10^{13} Ω
—	—	—
0	2,47	2,46
10	2,23	2,23
20	1,69	1,82
30	1,21	1,79
40	0,91	1,68
50	0,61	1,59
60	0,4	1,7

où ρ est le taux de plastifiant, α et W_0 deux constantes caractéristiques du système polymère et plastifiant. Les résultats exposés précédemment montrent que la variation thermique de la conductivité des polymères obéit en moyenne à une relation du type

$$\sigma = \sigma_0 \exp - W/kT. \qquad (8)$$

Dans certains cas, l'énergie d'activation W est susceptible de varier [81]. D'une façon générale, les polymères ont à nouveau un comportement semblable à celui des substances isolantes minérales ou organiques, et aux semi-conducteurs. La connaissance de la loi qui régit la conductivité en fonction de la température ne permet donc pas de connaître l'origine de la conductivité ; en effet, les hypothèses liées à une origine électronique, ou à une origine ionique, peuvent conduire aussi bien à prédire une variation de la conductivité vis-à-vis de la température représentée par une fonction du type (8).

3.4. Influence de la tension. — Les variations de la conductivité des polymères solides en fonction de la tension sont apparemment très diverses ; néanmoins, il est possible de les classer en plusieurs catégories.

Le comportement de certains polymères peut être représenté par une courbe analogue à la courbe (*a*) de la figure 4. Dans ce cas, la conductivité augmente,

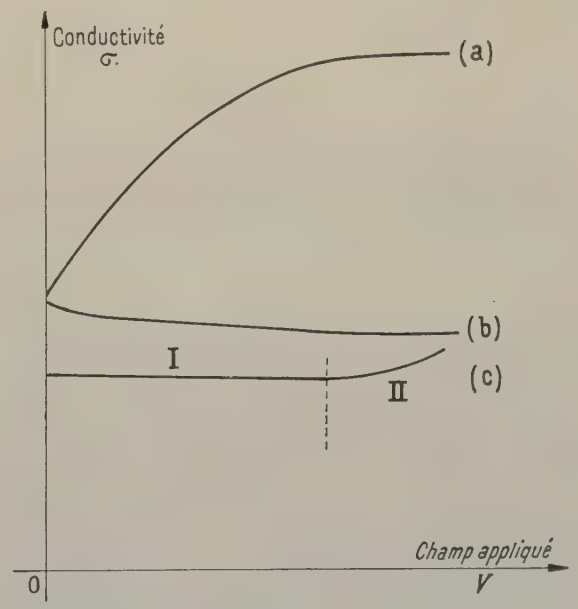

Fig. 4. — Influences du champ appliqué sur la conductivité en courant continu des polymères solides.

quand la tension appliquée croît, d'abord très rapidement et ensuite plus lentement. D'après Evershed [47], Kujirai et Akakira [30], Murphy [22], Hearles [72, 78], la cellulose et ses dérivés, les kératines très hydra-

tées présentent ce comportement ; pour l'expliquer ces auteurs ont assimilé ces matériaux à des milieux électrolytiques ; le passage du courant perturberait le milieu en modifiant la conductivité et cela d'autant plus que la densité du courant est élevée. D'une façon générale, les conductivités observées pour ces polymères étaient relativement grandes ; cependant, les esters insaturés (palatal), les résines époxy (araldite) étudiées par Kallweit [41], bien que présentant des conductivités très faibles, avaient un comportement représentable par une courbe semblable à (*a*) ; l'acétate de cellulose secondaire (écarit) [41], par contre, a un comportement différent (courbe (*b*) de la figure 4) ; sa conductivité diminue quand la tension appliquée augmente.

La courbe (*c*) de la figure 4 représente le comportement des autres polymères ; elle comporte deux parties : une partie rectiligne horizontale, dont la longueur dépend de la nature du matériau, correspond aux petites et aux moyennes valeurs de la tension appliquée et une partie courbe, aux valeurs élevées. L'allure de cette courbe est généralement exponentielle :

$$\sigma = \sigma_1 (\exp \alpha U^n - 1) + \sigma_0, \qquad (12)$$

où U est le champ appliqué, α et n sont deux constantes qui dépendent du matériau ; généralement n est égal à 1 ou à 1/2. Lorsque le champ appliqué est faible, σ se réduit à une constante. Dans la partie rectiligne, on peut considérer que le matériau suit la loi d'Ohm ; (12) n'est autre que l'équation proposée par Poole [91].

Munick [33] a établi que la conductivité du polyméthacrylate de méthyle obéissait à la loi (12). Les protéines étudiées par Eley et ses collaborateurs [43, 44], par Baxter [20], Marsh et Earp [16], obéissaient à la loi d'Ohm.

En comparant les différents résultats, nous constatons que les polymères peu conducteurs, ceux qui présentent des phénomènes transitoires réversibles, suivent généralement la loi d'Ohm. Lorsque des densités de courant relativement élevées sont utilisées, la loi d'Ohm n'est plus vérifiée. Là encore les polymères solides ont un comportement qui ne se distingue en rien de celui des substances minérales ou organiques.

3.5. Effet des rayonnements. — Szent-Gyorgyi [92] a observé un effet photo-conducteur sur certaines protéines, ainsi que Douzou et Thuillier [45] sur la sérum albumine ; Niven [93] a constaté que les rayons infra-rouges provoquaient une augmentation de la conductivité de la kératine, de même Kamiya [94] pour la gélatine à 50-80 % d'humidité relative ; mais Algie et Haly [95] dans leurs essais sur la kératine n'ont pas retrouvé ces résultats.

Aucun effet photo-conducteur n'a été observé sur les polymères solides synthétiques ; par contre, des effets induits par les rayonnements ionisants tels que rayons X ou rayons γ ont été observés et étudiés systématiquement. Cet effet est parfois négatif [8, 86] (diminution de la conductivité) mais le plus souvent il est positif [80, 96, 97]. Cet effet photo-conducteur est durable et ne disparaît que graduellement après que l'irradiation ait été supprimée. Le temps de disparition peut atteindre plusieurs mois pour certains polymères [86, 87, 88]. L'énergie d'activation de la conductivité induite est toujours plus faible que celle de la conductivité normale, dans le cas des effets photoconducteurs positifs.

4. **Théories de la conductivité des substances macromoléculaires.** — Actuellement, il n'existe pas d'interprétation qui puisse faire l'unanimité de tous les chercheurs. Trois théories subsistent concurremment : la théorie des chemins aqueux conducteurs segmentés et la théorie plus récente de la dissociation des ions d'impuretés supposent toutes les deux une conductivité d'origine ionique ; la théorie électronique de la conductivité des polymères solides est inspirée de la théorie des bandes de la physique des solides cristallins. Ces trois groupes de théories drainent l'ensemble des suffrages.

4.1. La théorie des chemins aqueux conducteurs et segmentés. — L'état actuel de cette théorie est le résultat d'une évolution relativement longue et de modifications successives apportées par différents chercheurs, à une théorie initiale moins élaborée due à Murphy et Walker en 1928 [23] ; ces derniers, pour expliquer l'influence de l'absorption de l'humidité sur la conductivité de la cellulose, avaient développé l'hypothèse émise par Evershed [47] que le courant électrique était transporté par des ions qui migreraient le long de chemins conducteurs formés de chaînes de molécules d'eau, de sections variables ; ces chaînes jetteraient ainsi des ponts conducteurs continus entre les deux électrodes. La conductivité du matériau serait réglée par la conductivité de ces chemins conducteurs elle-même déterminée par la valeur des sections les plus petites, ou étranglement (constrictions). Toujours d'après ces auteurs, l'apport de nouvelles molécules d'eau accroîtrait la valeur des petites sections, accroissement d'autant plus grand relativement, que la valeur initiale de celles-ci est plus faible. D'autre part la structure du matériau imposerait la valeur minimale de ces sections ; ainsi deux matériaux différents possédant le même taux d'humidité pourraient avoir des conductivités fort différentes. Telle est l'explication, d'après Murphy et Walker [21] des différences de conductivité observées entre la cellulose et la kératine de la soie. Marsh et Earp [16] s'appuyant sur les résultats de Speakman [98] montrèrent que les variations de la valeur des sections des chemins conducteurs ne sont pas suffisantes pour expliquer la variation de la conductivité en fonction de l'humidité. Sous l'inspiration des résultats des travaux de Fishers [99] et de Hedges [100] sur l'absorption de l'eau par la kératine de la soie, Marsh et Earp suggérèrent que la conductivité était déterminée par le nombre d'étranglements des chemins de conduction. Sullivan [51] et plus tard Hearles [101] apportèrent des perfectionnements à cette hypothèse.

Cette théorie permet, selon ses auteurs, d'interpréter l'influence de l'humidité et, avec difficulté, l'influence de la température. Les phénomènes transitoires du type I sont interprétés par l'existence d'une polarisation du matériau, due aux hétérogénéités ; celles-ci piégeraient les ions qui ne peuvent plus alors migrer, et restent en groupe de même signe, au voisinage de l'hétérogénéité.

4.2. Théorie de la dissociation des ions. — King et Medley [37] s'étant assuré que la présence d'ions augmentait la conductivité, ont conclu que celle-ci était d'origine ionique. Ils supposèrent que la conductivité était proportionnelle à la concentration des ions libres présents, provenant de la dissociation des impuretés suivant la réaction.

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^- + W. \qquad (13)$$

En appliquant la loi d'action de masse à (13) et en utilisant la théorie de la dissociation de Fuoss [102], ces auteurs obtinrent la formule :

$$C\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \left(\frac{4N\pi a^3}{3\,000}\right)^{-1} \exp -\frac{e^2}{kTDa} Z_1 Z_2, \qquad (14)$$

où α est le coefficient de dissociation, C la concentration, a le rayon des ions, D la constante diélectrique, $Z_1 Z_2$ les charges des ions ; e, k, T et N sont respectivement la charge de l'électron, la constante de Boltzmann, la température absolue, et le nombre d'Avogadro.

La conductivité due aux ions étant proportionnelle à α ses variations seront décrites correctement par la variation de α, si la mobilité des ions ne varie pas trop avec la température. King et Medeley en utilisant les diverses données expérimentales ont retrouvé un accord quantitatif entre leurs résultats expérimentaux, ceux de Baker et Yagger [2] et ceux prédits par la théorie. Plus tard C. P. S. Taylor [103], [104] en utilisant cette théorie interprètera ses propres résultats obtenus sur le cytochrome C.

Cette théorie explique assez bien l'influence de la température et de l'humidité.

4.3. Théories électroniques. — Pour expliquer l'influence de la présence de molécules d'eau sur la conductivité du collagène et de la kératine de la laine, Baxter [20] suggéra que les électrons migrent d'une molécule d'eau à une autre par effet tunnel.

Dans ce cas, la conductivité des polymères serait proportionnelle au coefficient de transmission T avec :

$$T = T_0 \exp(-\alpha a), \qquad (15)$$

où a est la distance entre deux molécules d'eau ; dans une distribution uniforme de celles-ci a serait proportionnel à $m^{1/3}$ (m étant la masse d'eau absorbée par l'échantillon). La conductivité serait donc de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\alpha'/\sqrt[3]{m}\right). \qquad (16)$$

Baxter a vérifié les données de Marsh et Earp [16] et a trouvé qu'elles satisfaisaient à la relation (16). Eley [58] suggère un point de vue légèrement différent de celui de Baxter et propose que les molécules d'eau susceptibles de jouer le rôle de donneurs, se fixant dans les protéines au niveau de certains sites — CO — NH —, l'apport d'électrons supplémentaires dans la bande de conduction augmenterait la conductivité des protéines. Lorsque le taux d'humidité est suffisamment élevé, des phénomènes secondaires tels que l'apparition de conductivité protonique [105, 106] et les effets de plastification dus à l'excès des molécules d'eau [2] modifieraient l'allure des courbes conductivité-taux d'absorption d'humidité. La convergence relative des ordres de grandeur des énergies d'activation, calculées par Evans et Gergely [107] et celles trouvées expérimentalement serait d'après Eley une preuve sérieuse de l'origine électronique de la conductivité des protéines, aucune difficulté n'existant apparemment pour appliquer cette théorie aux polymères synthétiques.

Nous pouvons conclure, d'après l'ensemble des opinions émises, que la nature de la conductivité stationnaire est très discutée. En outre, certains chercheurs ont interprété les phénomènes transitoires comme dus à un déplacement limité d'ions d'impuretés à l'intérieur du matériau ; la conductivité stationnaire serait un courant résiduel d'équilibre entre le courant de diffusion de retour et un courant de migration.

Manuscrit reçu le 29 janvier 1963.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Walker (A. C.), *J. Appl. Physics*, 1937, **8**, 261.
[2] Baker (W. O.), Yagger (W. A.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2171.
[3] Fuoss (R. M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2334.
[4] Hutton (E. A.), Gartside (J.), *J. Text. Inst.*, 1949, **40**, T 170.
[5] Keggin (A. F.), Morris (G.), Yuill (A. M.), *J. Text. Inst.*, 1949, **40**, T 702.
[6] Martindale (J. G.), *J. Text. Inst.*, 1950, **41**, P 342
[7] Kenzo Goto, Kotaro Yanagihara, *Chem. High Polymers* (Japan), 1953, **10**, 320.
[8] Coleman (J. H.), Bohn (D.), *J. Appl. Physics*, 1953, **24**, 497.
[9] Pigg (J. C.), Bopp (C. D.), Sisman (O.), Robinson (C. C.), Communication and Electronics, january 1956.
[10] Fuoss (R. M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2329.
[11] Elrich (P.), *J. App. Physics*, 1954, **25**, 1056.
[12] Szent-Gyorgyi (A.), *Nature*, 1941, **148**, 157.
[13] Blanc (D.), Fort (E.), Lacoste (E.), Lagasse (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 2984.
[14] Hearles (J. W. S.), *J. Text. Inst.*, 1952, **43**, P 194.
[15] Slater (F. P.), *Proc. Roy. Soc.*, 1924, **96** B, 181.
[16] Marsh (M. C.), Earp (K.), *Trans. Farad. Soc.*, 1933, **29**, 173.
[17] Tsunokaye (R.), Enomoto (G.), *J. Soc. Dyers. Coll.*, 1933, **49**, 377.
[18] Weidmann (F.), *Kunstoffe*, 1933, **29**, 133.
[19] Axhausen (B.), *Melliand Textilber.*, 1940, **21**, 441
[20] Baxter (S.), *Trans. Farad. Soc.*, 1943, **39**, 207.
[21] Murphy (E. J.), Walker (A. C.), *J. Phys. Chem.*, 1928, **32**, 1761.
[22] Murphy (E. J.), *J. Phys. Chem.*, 1929, **33**, 200.
[23] Murphy (E. J.), *J. Phys. Chem.*, 1929, **33**, 509.
[24] Walker (A. C.), Quell (M. H.), *J. Text. Inst.*, 1933, **24**, T 123.
[25] Walker (A. C.), *J. Text. Inst.*, 1933, **24**, T 145.
[26] Hearles (J. W. S.), Jones (E. H.), *J. Text. Inst.*, 1940, **40**, T 311.
[27] News (A. A.), *Electrical Communications*, 1935, **13**, 359.
[28] News (A. A.), *Text. fr. Manchr.*, 1937, **63**, 199.
[29] Hearles (J. W. S.), *J. Text. Inst.*, 1953, **44**, T 117.
[30] Kujirai (T.), Akakira (T.), *Sci. Pap. Phys. Chem. Res.*, Tokyo, 1923, **1**, 25.
[31] Stierlin (H.), *Text. Rdsh.*, 1946, **1**, 163.

[32] Munick (R. J.), *J. Appl. Physics.*, 1956, **27**, 1114.
[33] Munick (R. J.), *J. App. Physics*, 1957, **28**, 1302.
[34] Lacoste (R.), *C. R. Acad. Sci.*, **243**, 1609.
[35] Lacoste (R.), Thèse, 1959, Toulouse.
[36] Fuoss (R. M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 378.
[37] King (G.), Medley (J. A.), *J. Colloïd Sci.*, 1949, **4**, 9.
[38] Eley (D. D.), Spivey (D. I.), *Trans. Farad. Soc.*, 1961, **57**, 2280.
[39] Niven (C. D.), *Trans. Farad. Soc.*, 1958, **54**, 441.
[40] Curtis, *Bur. Stand. Bull.*, 1914, **2**, 359.
[41] Kallweit (J. H.), *Kunststoffe*, 1957, **47**, 651.
[42] Mahlo (H.), *Melliand Textilber.*, 1941, **22**, 609.
[43] Eley (D. D.), Cardew (M. H.), *Farad. Soc. Disc.*, 1959, **27**, 115.
[44] Eley (D. D.), Spivey (D. I.), *Trans. Farad. Soc.*, 1960, **56**, 1432.
[45] Douzou (P.), Thuillier (J. M.), *J. Chim. Physique*, 1960, **57**, 96.
[46] O'Sullivan, *J. Text. Inst.*, 1948, **39**, T 368.
[47] Evershed (S.), *J. Instr. Elect. Ingrs.*, 1913, **52**, 51.
[48] Suits (C. G.), Dunlaps (M. E.), *Cen. Elect. Rev.*, 1931, **34**, 706.
[49] Mitchel (R. J.), Koffolt (J. H.), Withrow (J. R.), *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, 1943, **39**, 156.
[50] Glenn (H. H.), Wood (E. B.), *Bell. Syst. Tech. J.*, 1929, **8**, 243.
[51] Sullivan (O.), *J. Text. Inst.*, 1947, **38**, T 271.
[52] News (A. A.), *Electric. Communications*, 1935, **13**, 216.
[53] News (A. A.), *Electric. Communications*, 1940, **19**, 71.
[54] Denham (W. S.), Hutton (E. A.), Longsdale (T.), *Trans. Farad. Soc.*, 1935, **31**, 511.
[55] Toshio Okada, Seikon Ren, *Oyo Butsuri*, 1958, **27**, 104.
[56] Mason (R.), *Farad. Soc. Discussions*, 1959, **27**, 129.
[57] Cardew (M. H.), Eley (D. D.), Fondamental Apect of Dehydratique of Foodstuffs., *Soc. Chem. Ind.*, 1958.
[58] Eley (D. D.), Spivey (D. I.), *Nature*, 1960, **188**, 725.
[59] Church (H. F.), *J. Soc. Chem. Ind.*, 1947, **66**, 221.
[60] Fuoss (R. M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 318.
[61] Fuoss (R. M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2334.
[62] Davies (J. M.), Miller (R. F.), Busse (W.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 361.
[63] Yoshino (S.), Saburo (K.), Kogyo-Kagaku-Zasshi, 1956, **39**, 191-196.
[64] Kallweit (J. H.), *Naturwiss.*, 1958, **45**, 384.
[65] Curie (J.), *Ann. chimie Physique*, 1889, **18**, 203.
[66] Von Schweilder, *Ann. Physique*, 1907, **24**, 711.
[67] Manning (M. F.), Bell (M. E.), *Rev. Mod. Physics.*, 1940, **12**, 215.
[68] Hopkinson (J.), *Trans. Roy. Soc.*, 1877, A 167, 599.
[69] Hopkinson (J.), *Proc. Roy. Soc.*, 1877, **25**, 496.
[70] Mead (D. J.), Fuoss (R. M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1566.
[71] Williams (R. P.), Murphy (E. J.), *Bell. Syst. Tech. J.*, 1929, **8**, 225.
[72] Hearles (J. W. S.), *J. Text. Inst.*, 1953, **44**, T 155-176.
[73] Murphy (E. J.), Lowry (H. H.), *J. Phys. Chem.*, (1930), **34**, 398.
[74] Fabre (J.), *Bull. d. Soc. Franc. Elect.*, 1957, **7**, 231 (7e série).
[75] Jouhaust (R.), Diélectrique Solides, Ed. Revue d'Optique, 1949.
[76] Granier (J.), Les diélectriques, Dunod, 1948.
[77] Wagner, *Ann. Physique*, 1913, **53**.
[78] O'Sullivan (J. B.), *J. Text. Inst.*, 1947, **38**, T 285.
[79] Strella (S.), Zand (R.), *J. Polym. Sci.*, 1957, **25**, 97.
[80] Fowler (J. F.), Farmer (F. T.), *Nature*, 1955, **175**, 516.
[81] Fuoss (R. M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 369.
[82] Brown (G. P.), Affergut (S.), Proceed. of the Princeton University conférence on semi-conduction in moleculars solids, 1960.
[83] Stamret (A. W.), Schroff (D. H.), *Nature*, 1957, **179**, 94.
[84] Amborski (L. E.), Burton (E. L.), *Elect. Mfg.*, 1954, **53**, 124.
[85] Fuoss (R. M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 451.
[86] Fowler (J. F.), Farmer (E. T.), *Nature*, 1953, **171**, 1020.
[87] Fowler (J. F.), Farmer (E. T.), *Nature*, 1954, **174**, 136.
[88] Fowler (J. F.), Farmer (E. T.), *Nature*, 1954, **174**, 800.
[89] Reddish (W.), *Trans. Farad. Soc.*, 1950, **46**, 459.
[90] Kargin (V. A.), Krevtzel (B. A.), Kustanovitch (I. M.), Pollack (L. C.), *Doklady Acad. Nauk.* SSSR, 1959, **128**, 312.
[91] Poole (H. H.), *Phil. Mag.*, 1921, **42**, 488.
[92] Szent-Gyorgyi (A.), *Nature*, 1946, **158**, 875.
[93] Niven (C. D.), *Canadian J. Physic.*, 1953, **31**, 1095.
[94] Kamiya Isao, *J. Chem. Soc.*, Japan, Pure, Chem. Sect., 1954, **75**, 788.
[95] Algie (J. E.), Haly (A. R.), *Text. Res. J.*, 1960, **30**, 627.
[96] Fowler (J. F.), Farmer (F. T.), *Brit. J. Radiol. Ns.*, 1956, **24**, 118.
[97] Warner (A. J.), Muller (F. A.), Nordlin (H. G.). *J. Appl. Physics*, 1954, **25**, 131.
[98] Speakman, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1930, **49**, 209 T.
[99] Fisher (E. A.), *Proc. Roy. Soc.*, 1923, **103** A, 139.
[100] Hedges, *Trans. Farad. Soc.*, 1926, **22**, 178.
[101] Hearles (J. W. S.), *J. Text. Inst.*, 1953, **44**, 77.
[102] Fuoss (R. M.) et Krauss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **55**, 2387.
[103] Taylor (C. P. S.), Thèse, 1960. Dissertation Abs. : The electrical conductivity of dry cytochrom c. (University Microfilms Inc. Ann. Harbor).
[104] Taylor (C. P. S.), *Nature*, 1961, **189**, 388.
[105] Rhiel (*Kolloïd Z.*, 1957, **151**, 66.
[106] Rhiel, *Naturwiss.*, 1956, **43**, 145.
[107] Evans (M. G.), Gergely (J.), *Biochim. Biophys. Acta*, 1949, **3**, 188.
[108] Maclay (W. N.), Fuoss (R. M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4065.
[109] Farmer (F. T.), Fowler (J. F.), *Nature*, 1955, **175**, 590.

CONDUCTIVITÉ EN COURANT CONTINU DES POLYAMIDES SYNTHÉTIQUES SOLIDES [1]

Par LIANG-TSÉ YU,
École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris.

Résumé. — La conductivité en courant continu des polyamides synthétiques solides (6, 6-6, 6-10, 11) a été étudiée en fonction de la température, de la teneur en humidité, de la tension et de la durée d'application de celle-ci.

Trois régimes différents de conductivité ont été observés :

— Une conductivité transitoire dite de type I, observable aux basses températures pour des polyamides déshydratés.

— Une conductivité sans phénomène transitoire apparent.

— Une conductivité transitoire dite de type II pour les matériaux les plus hydratés aux températures les plus élevées.

Ces trois régimes peuvent être observés sur une même éprouvette pourvu que les facteurs physico-chimiques, en l'occurrence la température et la teneur en humidité, varient dans des intervalles suffisamment grands.

D'une façon plus précise, le premier régime de conductivité est observable pour des conductivités d'éprouvettes inférieures à 10^{-13} ou 10^{-12} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, le second pour des valeurs comprises entre 10^{-13} et 10^{-8} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, et le troisième pour des valeurs supérieures à 10^{-8} ou 10^{-9} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

Les deux types de phénomènes transitoires diffèrent l'un de l'autre par leur comportement vis-à-vis de la température. L'existence de ces phénomènes transitoires nous oblige à définir une conductivité dite standard. La variation de cette dernière en fonction de la température est approximativement exponentielle en $1/T$. L'énergie d'activation diminue généralement quand la température augmente.

L'influence des molécules d'eau absorbées est analogue à celle de la température. Lorsque le taux d'humidité est faible, la variation de la conductivité en fonction du taux est exponentielle. Pour des taux plus élevés, la variation suit une loi exprimable par une fonction puissance de ce même taux.

Dans les conditions qui correspondent à l'apparition des deux premiers régimes de conductivité, le matériau obéit à la loi d'Ohm. Dans le cas du troisième régime, seul le courant initial y obéit.

A partir des résultats expérimentaux obtenus et avec l'aide de ceux disponibles dans la littérature, il n'a pas été possible d'arriver à une conclusion définitive quant à la nature des porteurs de charge et de l'origine des phénomènes transitoires.

La conclusion pratique la plus évidente est que, d'une part, la conductivité observée sur les polyamides dans les conditions ambiantes est essentiellement liée à la présence des molécules d'eau, et que, d'autre part, le réseau polyamidique — CO.NH — n'est conducteur par lui même qu'à un niveau très faible.

Abstract. — The effect of temperature, absorbed water, values and duration of applied voltage on the D-C conductivity of synthetic polyamids (6, 6-6, 6-10, 11) has been studied.

Three different behaviours of the conductivity have been found :

— The first, a transient phenomenon of type I. It is observed on dehydrated samples at lower temperatures. In this case, Ohm's law is obeyed.

— The second has no apparent transient phenomenon. Ohm's law is also obeyed.

— The third has also a transient phenomenon of type II. It can be observed on hydrated samples at higher temperatures. In this case, only the initial current obeys Ohm's law.

It is possible to observe these three behaviours on the same sample, but the physical parameters (in our case, they are temperature and absorbed water) must vary in a large enough range.

More accuretely, we can observe the first behaviour when the values of the conductivity are lower than 10^{-13} or 10^{-12} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, the second when values are between 10^{-13} and 10^{-8} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ and the third for values higher than 10^{-9} or 10^{-8} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

The study of the two transient phenomena relative to temperature shows that the mechanisms of these two phenomena are different.

Because of these transient phenomena, it is necessary to define conductivity by a " standard conductivity " which must be characteristic of the material in any conditions.

The standard conductivity varies with reciprocal absolute temperature according to an approximately exponential law. Activation energies generally decrease with increasing temperatures.

Effects of absorbed water molecules are analogous to the temperature effects. In the low per-

[1] Travail subventionné par une bourse de l'Aide à la Recherche Scientifique, Paris.

centage absorbed humidity range, the conductivity varies exponentially with it. For higher percentages, the conductivity follows power functions.

From these results and data from literature we can conclude :

— The observed conductivity of polyamids under room conditions is mainly caused by absorbed water molecules.

— The polyamid lattice — CONH — is conductor by itself only at a very low level.

— The nature of charge carriers cannot be definitely established by single conductivity measurements.

Introduction. — La conductivité en courant continu des substances macromoléculaires, et plus particulièrement celle des protéines, a été l'objet de nombreuses études qui ont été passées en revue dans un précédent article [1]. Plusieurs auteurs ont attiré l'attention sur l'importance des processus de conduction électronique liés aux fonctions — CO-NH —, en ce qui concerne la compréhension des mécanismes des réactions biologiques [2], [3], [4], [5].

Le but de ce travail sera limité à une étude aussi complète que possible de la phénoménologie de la conductivité en courant continu des polyamides synthétiques solides, en fonction des facteurs physiques qui en définissent la valeur.

Les polyamides ont été choisis en raison de leur facilité d'obtention à l'état relativement pur, sous forme de plaque d'épaisseur voulue, de forme géométrique adéquate. Leurs structures sont relativement simples et connues ; ils sont thermiquement stables et leur caractère hydrophile permet d'étudier l'influence de l'absorption des molécules d'eau sur la conductivité. Enfin ils représentent un cas voisin du point de vue moléculaire, de celui des protéines naturelles. Les polyamides étudiés ont été les polyamides 6, 6-6, 6-10 et 11.

1. PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1.1. Conditions physiques de la mesure de la conductivité. — 1.1.1. Élimination de la conductivité superficielle. — Dans les conducteurs métalliques, la conductivité en volume est suffisamment élevée pour que sa mesure ne soit pas perturbée par les fluctuations de la conductivité superficielle, celles-ci étant dues aux influences extérieures, telles que les modifications de la surface, — par exemple : condensation superficielle sans diffusion dans la masse d'humidité ou d'impuretés —. Pour les polymères solides peu conducteurs, l'élimination de l'influence de la conduction superficielle est par contre nécessaire ; celle-ci est rendue possible classiquement par l'emploi d'un anneau de garde : l'une des armatures est dédoublée en un disque central et un anneau circulaire périphérique. Ce dernier a pour rôle de collecter les courants dus à la conduction superficielle et doit donc être au même potentiel que le disque central qu'il entoure ; le courant collecté par cet anneau doit être évacué sans passage par l'appareil de mesure du courant circulant dans l'électrode centrale. L'espace qui sépare l'anneau de garde du disque central doit être faible vis-à-vis de l'épaisseur de l'éprouvette, afin que la répartition du champ soit uniforme dans la partie utile de l'échantillon ; cependant cette condition n'est pas nécessaire pour des mesures relatives.

1.1.2. Stabilisation du taux d'humidité de l'éprouvette. — L'importance des variations de la conductivité avec le taux d'humidité impose une stabilisation de celui-ci. La quantité d'eau absorbée par un matériau dépend essentiellement des conditions extérieures telles que la température et la pression hygrométrique.

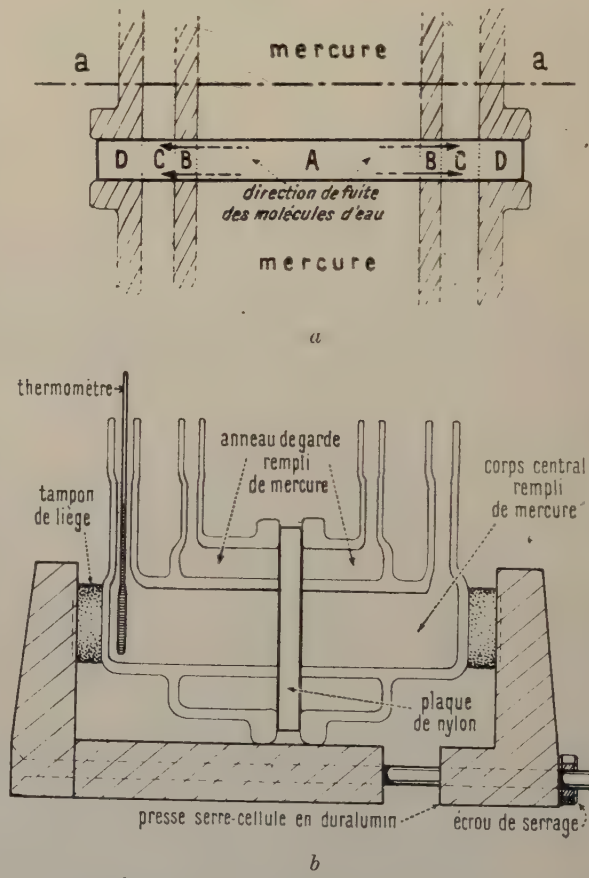

Fig. 1. — Éprouvette et cellule de mesure.

a) Localisation schématiques des fuites possibles des molécules d'eau.

b) Vue générale de l'éprouvette dans son dispositif de conditionnement.

L'utilisation de cellules de mesure dans lesquelles les armatures sont constituées par le contact de volumes importants de mercure avec les faces de l'éprouvette, correspond à un arrangement tel que celle-ci peut être considérée comme pratiquement enfermée dans une enceinte étanche. Pour un taux d'humidité donné, il est possible de supposer que celui-ci restera pratiquement stable dans la partie utile jusqu'à une température critique, fonction du taux d'hydratation.

L'examen de la figure 1*a* représentant l'éprouvette avec ses armatures, montre que le départ d'eau de la zone centrale A ne peut se faire que parallèlement aux faces de l'éprouvette, à travers une épaisseur importante de polymère.

Cette hypothèse a été vérifiée par l'expérience. En effet en faisant des mesures pendant une période de plusieurs mois sur une éprouvette très hydratée et constamment enserrée entre ses armatures, nous avons constaté une bonne stabilité de la conductivité. Lorsque l'éprouvette est retirée de son dispositif sa conductivité devient rapidement plus faible ; cette diminution est d'autant plus importante que le séjour hors du dispositif a été plus long.

1.1.3. Stabilisation de la température. — La conductivité σ d'un polymère solide, variant en fonction de la température suivant une loi du type exponentiel en $-1/kT$, toute variation relative de T entraîne une variation relative de σ approximativement définie par :

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} = \frac{W}{kT}\frac{\delta T}{T} \qquad (1.1)$$

valable pour des valeurs petites de δT pour lesquelles T peut être assimilée à une constante. Au voisinage de la température ambiante, il vient approximativement

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} \simeq \frac{W}{8}\delta T \qquad (1.2)$$

où W est exprimé en électrons-volts.

L'expérience montre que W est généralement très élevé pour les substances isolantes, ce qui entraîne en pratique que moins un composé est conducteur, meilleure doit être la fixation de la température. Une variation de 0,1 °C, pour une valeur de $W = 3$ eV entraîne une instabilité de 3,8 % en valeur du courant mesuré. Il faudra donc s'attendre à des résultats plus dispersés sur les graphiques $\sigma = f(T)$ lorsque les mesures seront faites sur des polymères présentant de faibles conductivités, ainsi qu'une mauvaise reproductibilité des courbes intensité-temps aux basses températures et faibles taux d'hydratation.

1.2. **Dispositif expérimental.** — Le dispositif expérimental doit permettre la mesure en permanence de conductances comprises entre 10^{-5} et 10^{-15} Ω^{-1}, et être doté de possibilités de conditionnement de l'éprouvette à étudier permettant de faire varier la température ou le taux d'humidité ; il comprendra : les cellules de mesure contenant l'éprouvette ; les appareils pour le conditionnement de celle-ci ; le dispositif électrique de mesure.

1.2.1. Description des cellules. — 1.2.1.1. *Nature des armatures.* — L'obtention de résultats valables nécessite de bons contacts entre l'éprouvette à étudier et les armatures. Ces dernières peuvent être de nature quelconque, mais doivent toujours être très conductrices. Leur choix, en fait, va être déterminé en partie par la qualité du contact avec l'éprouvette. Nous avons envisagé plusieurs possibilités.

L'utilisation d'armatures métallisées obtenues par projection cathodique ou par vaporisation de métaux sous vide, par réduction de solutions salines de sels d'argent par un réducteur organique ou par évaporation de solutions colloïdales de métaux ou de graphite, ne nous a pas conduit à des mesures reproductibles de conductivité.

La nécessité d'avoir des éprouvettes non altérées par les opérations de métallisation et celle de faire l'étude de la conductivité en fonction du taux d'humidité, nous ont amené à utiliser des armatures de mercure. Celles-ci, en effet, correspondent à une grande facilité de réalisation, donnent de bons contacts, sous réserve de précautions simples, et n'altèrent pas l'éprouvette. En outre, nous avons vu que ce dispositif présentait l'intérêt d'isoler l'éprouvette de l'ambiance du point de vue du transfert d'humidité. Cependant, l'emploi de mercure nécessite des cuves spéciales que nous allons décrire.

1.2.1.2. *Cuves.* — Le dispositif complet ou cellule (*fig.* 1*b*) comporte deux cuves identiques qui enserrent l'éprouvette grâce à un dispositif de serrage approprié. Chaque cuve est formée de deux tubes de pyrex concentriques, de deux millimètres d'épaisseur : le tube central rempli de mercure forme l'armature centrale, la couronne comprise entre le tube central et le tube périphérique, remplie de mercure, constitue l'anneau de garde. La presse en duralumin est formée de deux mâchoires dont l'une est mobile et maintenue par deux guides encastrés sur l'autre mâchoire. Le serrage se fait par l'intermédiaire d'un écrou central vissé sur une tige filetée. Deux coussins cylindriques en liège, encastrés dans les mâchoires, répartissent les pressions sur le fond des deux cuves.

1.2.1.3. *Remplissage des cuves.* — Le remplissage des cuves se fait avec du mercure distillé et, suivant les besoins, desséché sous vide phosphorique. Lorsque le taux d'hydratation est très faible, le remplissage du corps central s'effectue sous vide ; dans la plupart des cas, il se fait à l'air libre, puis

la cellule est maintenue pendant quelques minutes sous un vide de 0,1 mm de mercure, afin d'évacuer les bulles d'air emprisonnées ; quand l'hydratation est trop élevée, cette opération ne doit pas être effectuée.

1.2.2. Conditionnement des éprouvettes. — 1.2.2.1. *Définition du taux d'humidité.* — Pour obtenir des taux d'hydratation supérieurs au taux d'équilibre hygrométrique ambiant, nous avons immergé l'éprouvette dans de l'eau distillée, pendant un temps plus ou moins long suivant la valeur du taux désirée.

Pour obtenir les taux inférieurs, la dessication des éprouvettes a été faite de deux façons différentes. Lorsque le taux désiré n'est pas trop inférieur à celui correspondant à l'ambiance, la dessication plus ou moins prolongée sous une atmosphère en présence d'anhydride phosphorique suffit ; lorsque le taux désiré est plus faible, on peut accélérer la dessication en faisant le vide. Pour les taux les plus faibles étudiés, la dessication a été faite sous vide poussé à des températures supérieures à 100 °C sans anhydride phosphorique.

Le taux d'humidité est mesuré à partir de l'accroissement du poids de l'éprouvette par rapport à l'état le plus déshydraté. Cette méthode présente l'inconvénient d'être imprécise pour les valeurs faibles de l'augmentation de poids. Nous définirons le taux d'hydratation par la masse m d'eau absorbée par g de produit sec :

$$m = \Delta P / P_d \qquad (1.3)$$

où ΔP est l'accroissement de poids par rapport au poids P_d de l'éprouvette déshydratée. Les erreurs absolues sur $d + \Delta P$ et sur P_d sont évaluées à 0,25 mg chacune, la seconde d'après la constance du poids après plusieurs déshydratations successives. Pour des valeurs de m inférieures à 0,2 °/₀₀, il n'est plus possible de préciser le taux d'humidité pour des éprouvettes de 3 g. Il faudra donc s'attendre à des valeurs dispersées sur les graphiques $\sigma = f(m)$ lorsque m est petit.

1.22.2. *Stabilisation en température.* — Le dispositif qui permet le conditionnement en température de l'éprouvette comprend le bain de thermostatation et le régulateur de température.

Le bain thermostaté doit permettre d'atteindre les températures élevées, être inerte chimiquement vis-à-vis des polymères et être un parfait isolant électrique. L'huile de silicone S. I. S. S. 200 susceptible d'être portée à 180 °C et possédant une résistivité de l'ordre de 10^{14} Ω.cm satisfait à ces conditions. Le récipient contenant le bain est calorifugé avec du coton et le tout est enfermé dans une boîte de polystyrène expansé. La surface libre du bain est en contact avec l'atmosphère ambiante.

Le chauffage du bain est obtenu par l'utilisation d'une résistance chauffante de 500 watts ; la chaleur dégagée est répartie dans le bain par agitation vigoureuse. La stabilisation est réalisée avec l'aide d'un thermomètre à contact, gradué au demi-degré, qui coupe le chauffage, par l'intermédiaire d'un relais électronique quand la température du bain est supérieure à la température imposée.

Il a été possible de fixer la température de l'éprouvette entre l'ambiance et 150 °C. Au delà de cette température le calorifugeage du bain ne permet pas une régulation satisfaisante et l'éprouvette de polyamide s'altère. La stabilité de la température a été réalisée à 0,1 °C près, la température de l'éprouvette est définie par un thermomètre plongeant dans le mercure du corps central des cellules.

1.2.3. Dispositif électrique de mesure. — De nombreux types de circuits de mesure des résistances ont été décrits, chacun utilisable seulement dans un domaine plus ou moins étendu.

Le principe de la méthode de mesure utilisée ici, consiste à imposer une tension constante connue U, aux bornes d'un circuit formé par la résitance inconnue X mise en série sur une résistance étalon R et à mesurer la chute de tension u aux bornes de cette dernière nous pouvons alors écrire :

$$X = R(U - u)/u. \qquad (1.4)$$

Pour que ce circuit puisse conduire aux performances désirées, il est nécessaire de prendre quelques précautions. Celles-ci sont destinées, d'une part à éliminer l'influence des fuites sur la lecture de u sur le millivoltmètre ; d'autre part, à restreindre les fluctuations de cette lecture dues à la présence de charges d'électricité statique amenées par l'influence électrostatique ou par la convection atmosphérique.

La figure 2 schématise la localisation des fuites

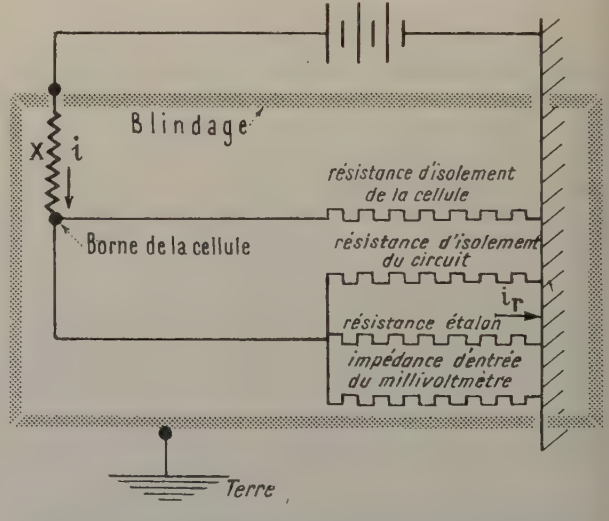

Fig. 2. — Localisation schématique des fuites du circuit de mesure.

possibles et nuisibles. Pour que i_R soit différent de moins de 0,1 % de i il faut que :

$$1/R_P + 1/R_C + 1/R_{mV} < 1/1\,000\,R \qquad (1.5)$$

cette condition implique que les résistances d'isolement du circuit R_F, de la cellule R_C, de l'impédance d'entrée R_{mV} du millivoltmètre soient chacune supérieure au moins à 3×10^3 fois la valeur de la résistance étalon. L'élimination de R_F s'obtient par utilisation d'isolants en téflon ou en polythène qui ont des résistances d'isolement de 10^{15} à 10^{16} Ω ; la résistance d'isolement de la cellule est de 10^{14} Ω. L'impédance d'entrée du millivoltmètre utilisé est de 10^{15} Ω. Le dispositif réel sera rapidement décrit.

1.2.4. Description du dispositif expérimental. — *Conducteur à haut isolement* : Le circuit de mesure comprend un conducteur à haut isolement dessiné en gros trait sur la figure 3 ; un blindage mis à la terre le protège des influences électrostatiques extérieures.

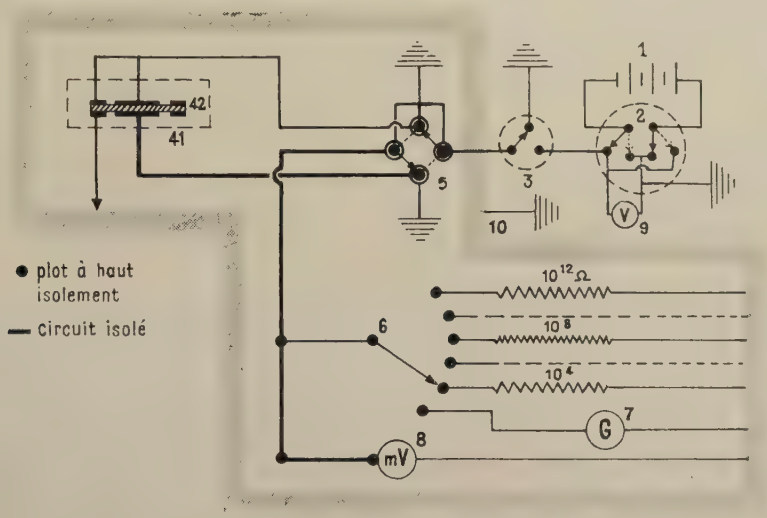

Fig. 3. — Schéma du dispositif électrique de mesure utilisé.

(1) Alimentation stabilisée ; — (2) Commutateur permettant d'inverser la polarité de la tension ; — (3) Commutateur à deux positions ; — (41) Enceinte contenant la cellule de mesure et l'éprouvette ; — (42) Éprouvette et cellule de mesure ; — (5) Plots à haut isolement permettant des manipulations diverses : contrôles du circuit, des appareils de mesure, etc... ; — (6) Commutateur à haut isolement permettant de mettre en circuit des résistances désirées ; — (7) Galvanomètre à haute sensibilité ; — (8) Millivoltmètre à haute impédance d'entrée ; — (9) Contrôleur de tension ; — (10) Blindage.

— *Sources de tension stabilisée* : Une alimentation stabilisée Ribet-Desjardins [1] type 111C fournit directement les tensions comprises entre 100 et 400 volts ; l'adjonction d'un potentiomètre diviseur permet d'obtenir les tensions comprises entre 10 et 100 volts. La stabilité des tensions ainsi obtenues est de 10^{-3} dans les cas les plus défavorables. Pour obtenir des tensions stables inférieures à 10 volts nous avons utilisé une batterie d'accumulateurs couplée avec un potentiomètre diviseur (1).

— *Commutateurs* : Le commutateur (2) permet d'inverser la polarité de la tension appliquée à la cellule. Le commutateur (3) permet de couper la tension appliquée et simultanément de mettre l'armature haute tension de l'éprouvette à la terre, afin d'étudier les phénomènes de décharge d'une éprouvette chargée.

— *Résistances étalons* : Un jeu de résistances étalons commutables (6), dont les valeurs s'échelonnent par décade de 10^4 à 10^{12} Ω, permet de sélectionner la résistance étalon désirée introduite en série avec la cellule. Une position du commutateur de sélection permet la mise en circuit d'un galvanomètre de haute sensibilité A. O. I. P. ou KIPP and ZONEN, lorsqu'il est nécessaire d'effectuer des essais aux très basses tensions. La précision des résistances étalons est garantie à 1 % près.

— *Millivoltmètre haute impédance* : Le millivoltmètre TACUSSEL type ULTRAMAX utilisé, possède une impédance d'entrée de 10^{15} Ω environ ; cet appareil est doté de cinq gammes de sensibilité 0-50, 0-150, 0-500, 0-1 500 et 0-5 000 mV. La lecture sur la première gamme se fait à 0,2 mV près.

— *Voltmètres de précision* : Deux voltmètres A. O. I. P. (9) permettent de connaître la valeur de la tension appliquée aux bornes de l'échantillon et de la résistance étalon dans l'intervalle 0-750 V. La classe de ces deux appareils correspond à une précision supérieure à 1 % pour une lecture faite dans le cas le plus défavorable.

1.3. **Courants transitoires dus au circuit.** — Lorsque nous appliquons une tension U aux bornes du système capacités-résistances constitué de la cellule de mesure et de la résistance étalon R_e (*fig.* 4), le millivoltmètre détectera une intensité u/R qui sera en fait composée d'un courant dû à la conductivité stationnaire et éventuellement transitoire de l'éprouvette et d'un courant parasite dû à la charge du condensateur formée par la cellule à travers la résistance étalon. En effet, cette dernière peut être assimilée à un condensateur de capacité égale à :

$$C = \frac{KS}{4\pi e} \frac{1}{9 \times 10^{11}} \qquad (1.6)$$

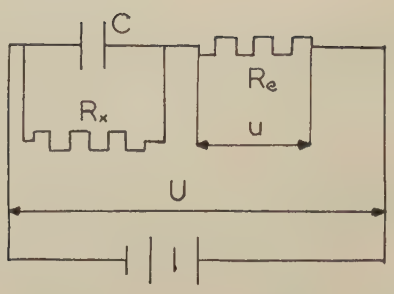

FIG. 4. — Schéma électrique équivalent du système formé par la cellule de mesure, l'éprouvette de polyamide et la résistance étalon.

où K est la constante diélectrique du matériau ; et S et e sont respectivement la surface du condensateur et l'épaisseur de l'éprouvette.

La cellule de mesure et la résistance étalon R_e forment donc un système dont le temps de relaxation τ, égal à $R_e C$, va déterminer la valeur des courants parasites (i_{par}) au moment de la mesure par :

$$i_{par.} = (U/R_e) \exp.(-t/\tau) \qquad (1.7)$$

où U est la tension appliquée. La lecture correspondant $u_{par.}$, sur le millivoltmètre est :

$$u_{par.} \exp.(-t/\tau). \qquad (1.8)$$

Le dispositif expérimental permet une lecture 10 secondes, ou dans les cas les plus défavorables, 20 secondes après l'application de la tension.

Pour une valeur de la constante diélectrique dans les cas les plus défavorables, égales à 10, et une résistance étalon de 10^{10} Ω, le circuit formé par l'éprouvette et cette dernière possède alors un temps de relaxation $\tau = 1$ seconde. Dans ce cas, $u_{(par)}$ est égal à $2{,}5 \times 10^{-5} U$ au bout de 10 secondes. Par exemple, si $U = 400$ volts, nous en déduisons $u = 10$ mV. Nous avons tenu compte de l'existence de ces régimes transitoires pour la transcription de nos résultats.

Pour éviter ces courants transitoires parasites, il suffit de charger le condensateur à travers une résistance étalon très faible et de mettre ensuite la résistance désirée pour la mesure.

1.4. **Validité et précision d'un résultat.** — Outre la précision sur la mesure électrique proprement dite, un résultat de mesure n'aura de validité que si les divers paramètres qui définissent les conditions dans lesquelles a été effectuée la mesure de conductivité sont bien précisés et maintenus constants pendant la mesure, en particulier pour les mesures en fonction du temps.

La tension appliquée, la température et le temps n'offrent aucune difficulté de contrôle ; par contre, la constance du taux d'humidité de l'éprouvette ne peut être directement contrôlée ; nous avons exposé au début de ce chapitre les éléments qui permettent de juger de la stabilité de celle-ci, à savoir, la reproductibilité de nos mesures.

1.4.1. PRÉCISION SUR LE RÉSULTAT D'UNE MESURE. — La résistance x, cherchée de l'éprouvette est reliée à la grandeur mesurée u, en l'occurence une tension, par la relation (1.4). La précision relative de u détermine donc celle de x. Le calcul d'erreur donne :

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{\delta R}{R} + \frac{\delta U}{U-u} + \left(\frac{1}{U-u} + \frac{1}{u}\right)\delta u \qquad (1.9)$$

$\delta u/U - u$ est négligeable, des appareils permettent d'obtenir :

$\delta R/R \leqslant 1/100$, $\delta U/(U-u) \leqslant 1/200$ et $\delta u/u \leqslant 1{,}5/100$

soit encore $\delta x/x \leqslant 6/100$.

Ce qui est une précision suffisante pour les valeurs des résistances mesurées et pour le but poursuivi.

1.4.2. REPRODUCTIBILITÉ. — La reproductibilité des mesures est variable ; elle dépend de la valeur de la conductivité imposée par les paramètres tels que le taux d'hydratation. La dispersion des mesures est comprise entre 1 et 15 %, et peut être illustrée par les points expérimentaux que nous avons reportés par exemple sur la courbe du graphique (7) correspondant à 26,7 °C pour des mesures effectuées sur une éprouvette de polyamide 6-6 hydratée à 2 %.

1.5. **Matériaux étudiés.** — Nous décrirons ici les résultats expérimentaux relatifs aux polyamides 6,6-6,6-10 et 11. Les éprouvettes utilisées étaient constituées de plaques ou de films d'épaisseurs comprises entre 0,05 et 5 mm. Les polyamides étaient d'origines diverses.

Les plaques de polyamides 6,6-6,6-10 ont été fournies par les sociétés RHODIACETA (AP, CP iso, DP), B. A. S. F. (Ultramid BM), NOBEL (Trogamid B), le polyamide 11 par ORGANICO (B. M. N. O.) et les films par C. I. P. S. O. (Cyponyl Aa). Ces matériaux étaient tous de qualité industrielle exempte d'additif et de masse moléculaire élevée (Mn comprise entre 15 000 et 20 000).

1.6. **Vue d'ensemble des mesures effectuées.** — Nous avons étudié la conductivité en fonction : du temps, de la température, de l'humidité, de la tension. Les mesures ont toutes été effectuées à facteurs maintenus constants, sauf en ce qui concerne l'influence du temps, qui a été notée en relevant la variation du courant en régime transitoire.

Au cours d'une mesure particulière, les facteurs précédemment cités peuvent modifier, si aucune précaution n'est prise quant à l'ordre de succession des valeurs fixées de ceux-ci, les propriétés de l'éprouvette et probablement sa conductibilité. Il

sera donc nécessaire de vérifier systématiquement la validité d'un résultat nouveau, obtenu après un changement des conditions imposées en dehors des limites antérieurement étudiées. Il suffirait en principe de reproduire plusieurs fois toutes les mesures ; ces opérations seraient longues et fastidieuses mais elles peuvent être évitées en grande partie à condition que les mesures soient conduites selon un ordre judicieusement choisi des valeurs du paramètre étudié.

Sur un exemple fictif, soit un échantillon dont nous voulons étudier la conductivité en fonction des différents paramètres : température entre 20° et 100°, tension entre 0 et 100 volts, humidité entre 0 et 5 %. Si les phénomènes transitoires sont reproductibles, il est possible d'admettre que la mesure elle-même ne modifie pas le matériau. L'exécution du programme se fera alors suivant l'ordre des taux d'humidité imposés : 1 %, 2 % ; 1,5 %, 3 %, 4 % ; 2,5 %, 3,5 %, 5 % ; 1 %. Pour chaque taux choisi, nous ferons varier la température de 20° à $T = 50°$ par exemple, puis nous referons une mesure de contrôle à une température intermédiaire et nous reproduirons ce cycle pour des valeurs de T croissantes jusqu'à 100 °C. Pour chaque température fixée, nous ferons varier la tension suivant le même processus utilisant systématiquement des mesures de contrôle au voisinage des températures inférieures.

Les résultats devront être cohérents ; les divers points obtenus devront être situés sur des courbes qui doivent former des réseaux également cohérents. La présence de points aberrants indique des modifications subies par l'éprouvette, ou une variation d'un facteur imposé au cours de la mesure, ou une imprécision trop grande sur la valeur d'un paramètre. Dans tous ces cas, il est nécessaire de recommencer les essais, sur une nouvelle éprouvette, si l'évolution subie est irrécupérable.

Le cas du paramètre temps est différent ; lorsque le phénomène transitoire est apparent, il est nécessaire de le relever et de vérifier sa reproductibilité afin de déterminer si le matériau a été modifié irréversiblement ou non par le passage du courant. La récupération des propriétés initiales conduisant à l'observation de cette reproductibilité s'obtient en laissant reposer le matériau pendant un temps suffisamment long. Dans le cas où il est impossible d'obtenir la reproductibilité, il est probable que l'application de la tension a provoqué une modification permanente.

Dans certains cas, où le phénomène transitoire n'est pas apparent la conductibilité peut décroître d'une façon irréversible au cours du temps alors que la tension n'est pas constamment appliquée ; cette variation indique une évolution interne du matériau : évolution thermique ou départ d'eau observée en particulier aux taux d'hydratation et aux températures trop élevées.

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

2.1. **Phénomènes transitoires.** — Suivant les conditions dans lesquelles ils se trouvent placés, les polyamides synthétiques présentent deux types de phénomènes transitoires qui seront décrits successivement.

2.1.1. Phénomènes transitoires du type I. — Un courant transitoire direct (ou de charge) que nous nommerons de type I a été observé sur tous les échantillons de polyamide qui présentaient des conductivités faibles ; pour cela, un abaissement de la température ou du taux d'humidité était nécessaire.

L'allure de la variation au cours du temps de ces courants transitoires directs dépend de la température ainsi que l'indiquent les figures 5, 6, 7. Nous constatons que pour une éprouvette donnée, l'amplitude relative du courant transitoire, par rapport au courant stationnaire, diminue quand la température augmente ; elle tend asymptotiquement vers zéro pour les valeurs élevées de celle-ci, dans un domaine de température qui dépend de l'état dans lequel se trouve l'éprouvette et plus particulièrement de la quantité d'eau absorbée.

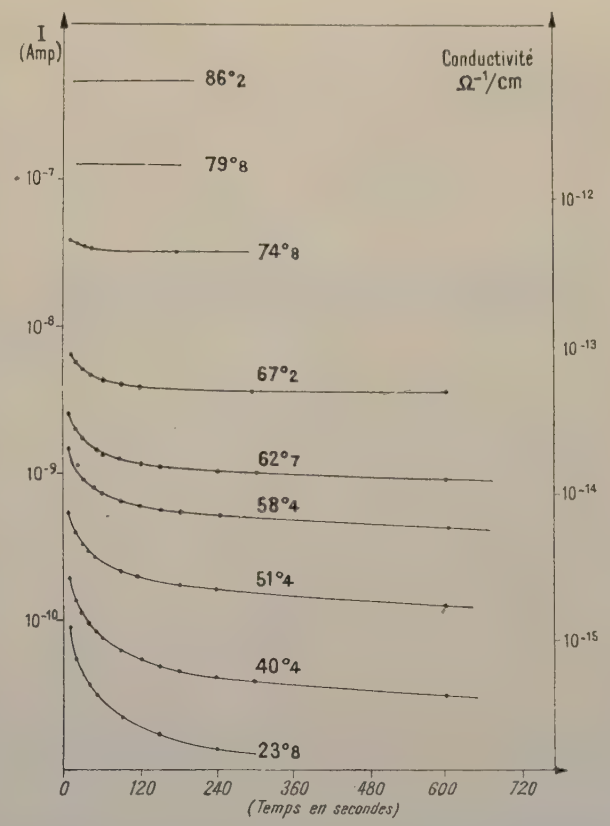

Fig. 5. — Courants transitoires présentés à différentes températures par une éprouvette de polyamide 6-6 hydratée à 1,2 %.

Les éprouvettes très déshydratées présentent encore des courants transitoires pour des températures de 100 °C ; les éprouvettes moyennement hydratées n'en présentent plus dès la température ambiante. L'examen des trois figures précédentes montre qu'aux températures où disparaît le courant transitoire, les éprouvettes présentent des conductivités du même ordre de grandeur. Ceci nous amène à penser qu'il serait possible de décrire approximativement les phénomènes transitoires observés sur les diverses éprouvettes, par une même famille de courbes $i = f(t)$, chaque courbe étant repérée par la valeur de la conductivité stationnaire correspondante. Ce réseau serait seulement quelque peu modifié par les propriétés particulières de chaque éprouvette. En d'autres termes, le courant transitoire serait déterminé en grande partie par la conductivité stationnaire. Nous en déduisons que la manifestation apparente du courant transitoire au cours du temps sera d'autant plus durable que la conductivité stationnaire sera plus faible.

La comparaison des courbes des graphiques 5 et 6 correspondant à deux éprouvettes de polyamide différemment hydratées permet de conclure

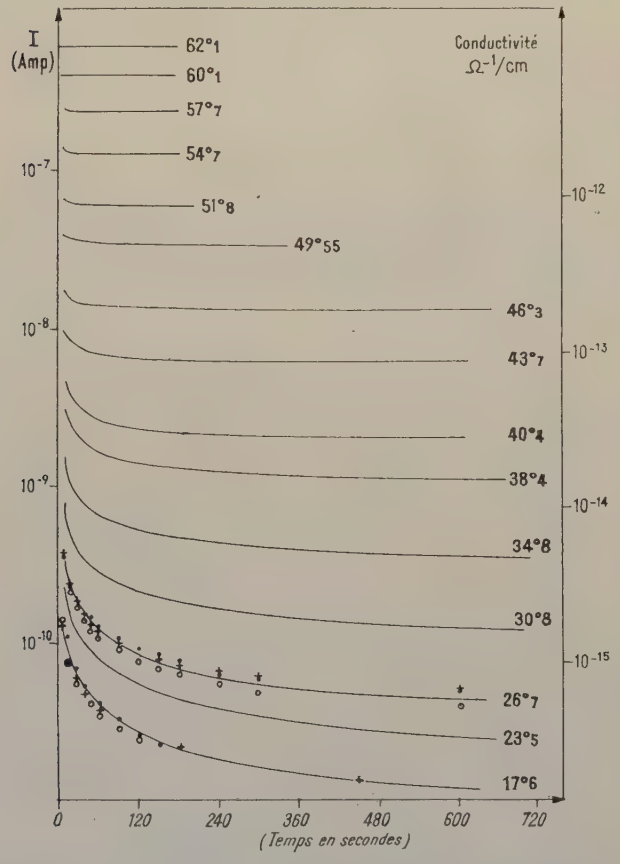

Fig. 6. — Courants transitoires présentés à différentes températures par une éprouvette de polyamide 6-6 hydratée à 2 %.

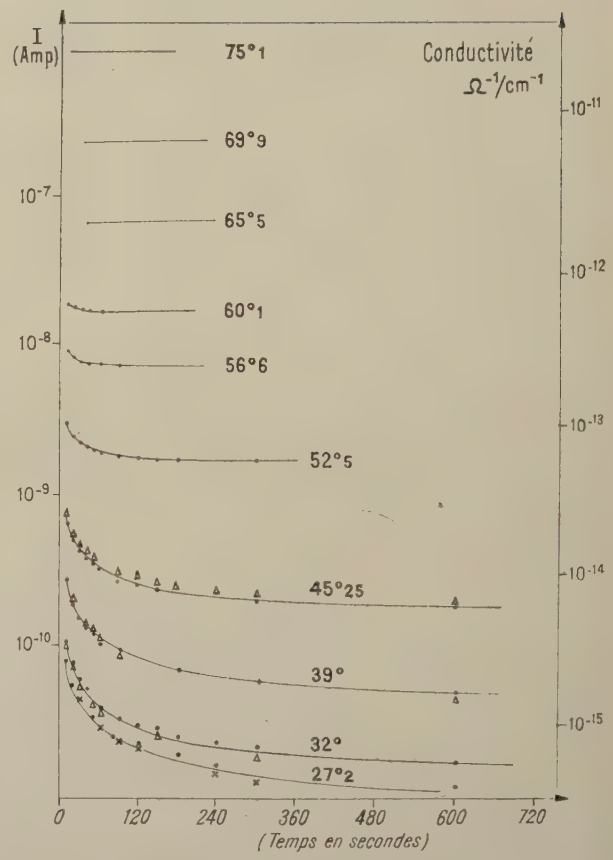

Fig. 7. — Courants transitoires présentés à différentes températures par une éprouvette de polyamide 6-10 hydratée à 0,25 %.

que l'humidité absorbée par le matériau a une influence analogue à celle de la température : pour une certaine valeur de cette dernière, l'éprouvette possédant un taux élevé présente des courants transitoires d'amplitude apparente égale à celle des courants transitoires observés pour l'éprouvette moins hydratée à température plus élevée.

Le courant transitoire direct obéit à la loi d'Ohm. En coordonnées semi-logarithmiques, nous constatons sur la figure 8 que les courbes intensité-temps se déduisent les unes des autres par une translation proportionnelle au logarithme des rapports de tensions.

Ce comportement, vis-à-vis de la tension, a également été observé par R. Lacoste sur le mica muscovite et l'asphalte.

Pour une température et un taux donnés, la variation du courant transitoire i_{tr} dans l'intervalle de temps exploré obéit très approximativement à une loi du type

$$i_{tr} = i(t) - i_{\infty} = At^{-n} \qquad (2.1)$$

où A et n sont des constantes et i_{∞} l'intensité stationnaire. Quelques variations de ce courant ont été reportées sur le graphique 9 qui montre que

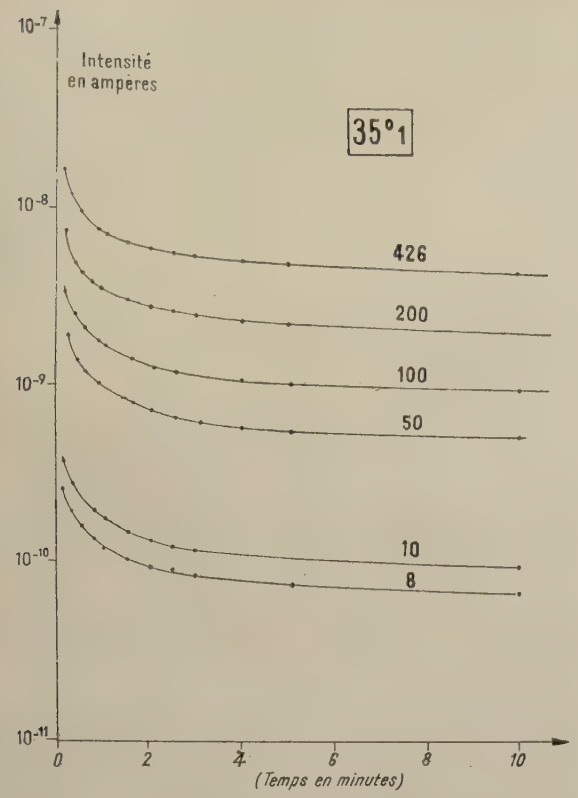

FIG. 8. — Influence de la tension appliquée sur la variation du courant transitoire du type I présenté par une éprouvette de polyamide 6-6 hydratée à 2 %. (Épaisseur de l'éprouvette égale à 0,1 cm.)

pour un taux d'humidité donné, l'amplitude absolue (soit le paramètre A) du courant transitoire augmente avec la température ; cette augmentation est beaucoup moins grande que celle du courant stationnaire correspondant (*fig.* 10). Ce dernier, en effet, masque le courant transitoire lorsque la température est suffisamment élevée, interdisant ainsi une mesure valable de A. En outre, nous remarquons qu'il n'est pas possible de vérifier (2.1) sur tout l'intervalle de temps exploré : la présence du courant stationnaire rend délicate toute mesure de courants transitoires faibles, c'est-à-dire effectuée au bout de temps long. La constante n dépend de l'éprouvette, le tableau I, colonne I, en donne les valeurs pour divers polyamides à différentes températures.

Nous constatons que les valeurs de n s'établissent aux environs de 0,7-0,8 et sont pratiquement indépendantes, aux erreurs d'expérience près, de la température, malgré la présence de quelques valeurs dispersées.

Une éprouvette mise sous tension et présentant des courants de régime transitoire direct du type I, est le siège d'une polarisation dont la valeur est une fraction notable de la tension appliquée. Lorsque celle-ci est enlevée, la polarisation tend à dé-

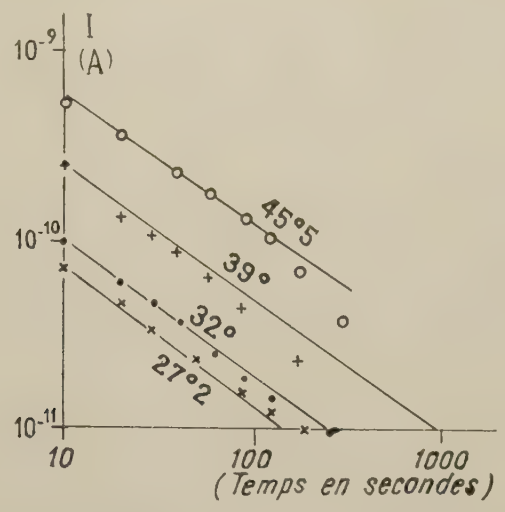

FIG. 9. — Courbes représentant les courants transitoires i_t du type I présentés à différentes températures pour une éprouvette de polyamide 6-10 hydratée à 0,25 %. (Tension appliquée de 400 volts sur une éprouvette de 0,1 cm d'épaisseur.)

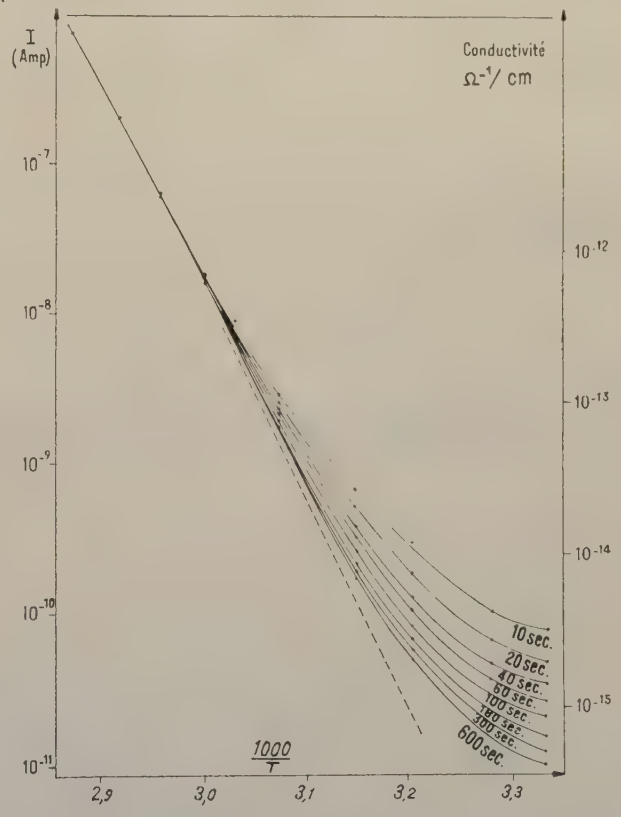

FIG. 10. — Famille des courbes isotemps conductivité-température présentées par une éprouvette de polyamide 6-10 hydratée à 0,25 %.

croître ; la décroissance dépend de la valeur de la résistance extérieure connectée entre les deux bornes et de la résistance interne de l'éprouvette ;

elle est généralement très lente lorsque les bornes de celle-ci ne sont pas reliées. La valeur de cette polarisation ne nous est pas accessible directement, lorsque les tensions appliquées sont supérieures à 5 volts, notre appareil ne possédant pas de gamme supérieure à cette valeur.

Lorsque la résistance extérieure est suffisamment faible, le courant de décharge devient pratiquement indépendant de celle-ci : nous pouvons le considérer comme un courant de décharge en court-circuit i_d ; sa loi de variation au cours du temps suit approximativement une relation de la forme :

$$i_d = A' t^{-n'} \qquad (2.2)$$

où A' et n' sont des constantes pour une température donnée ; t est le temps compté ici à partir de l'instant où la tension est enlevée. La figure 11 donne les variations de ce courant transitoire, pour quelques températures ; nous constatons que l'amplitude du courant de décharge augmente avec cette dernière, mais en même temps, le domaine de validité de (2.2) se rétrécit et lorsque la température est suffisamment élevée cette approximation n'est pratiquement plus valable. Le courant transitoire i_d décroît alors beaucoup plus rapidement que ne l'indique la formule précédente. Ceci

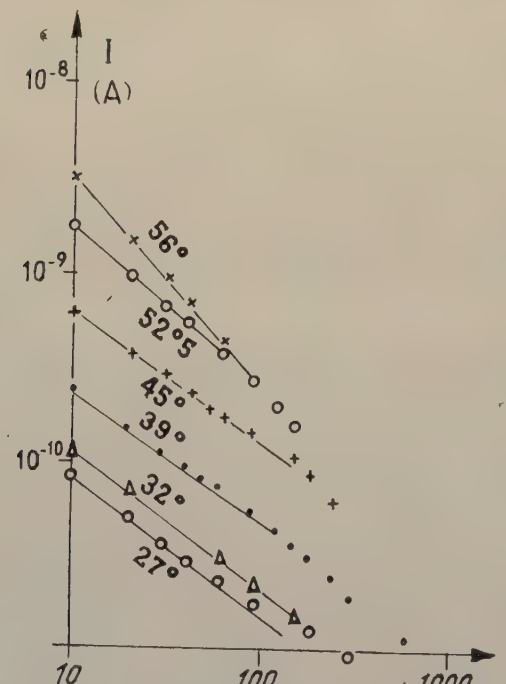

Fig. 11. — Courbes représentant les courants de décharge i_d relatifs au phénomène transitoire du type I présentés à différentes températures par une éprouvette de polyamide 6-10 hydratée à 0,25 %. (Valeur et durée d'application de la tension égales à 400 volts et 600 secondes.)

peut être interprété par une accélération de la dépolarisation par court-circuit interne, diminuant en conséquence le courant transitoire de décharge dans le circuit extérieur.

La colonne II du tableau I donne les valeurs de n' pour les mêmes éprouvettes placées dans les mêmes conditions que précédemment. Les valeurs de n' sont plus dispersées en fonction de la température, que celles de n. Nous constatons que n' est voisin de n, quoique supérieur dans le cas du polyamide 6-6 le plus hydraté ; cette petite différence pourrait s'expliquer de la même façon que précédemment ; la décroissance accélérée étant due aux fuites internes.

TABLEAU 1

Polyamide	0	I n charge	II n' de décharge
	17°6	0,68	
	18°1		0,81
Polyamide 6-6	26°7	0,73	
(2 % d'humidité)	30°8	0,68	0,76
Tension appliquée :	34°8	0,68	0,75
400 volts	38°4	0,68	0,76
	40°4	0,68	0,76
Polyamide 6-6	23°8	0,75	0,82
(1,2 % d'humidité)	40°4	0,75	0,76
Tension appliquée :	51°8	0,76-0,77	0,73
400 volts	62°8		0,73
	27°2	0,71	0,71
Polyamide 6-10	32°	0,71	0,71
(0,25 % d'humidité)	39°	0,71	0,68
Tension appliquée :	45°	0,71	0,68
400 volts	52°7	0,71	0,75
Polyamide 6	19°4	0,80	0,86
(0,89 % d'humidité)	38°	0,81	0,80
Tension appliquée :	42°3	0,82	0,80
250 volts	46°7	0,82	0,76

Les valeurs de A et de A' correspondant à des conditions identiques diffèrent au plus de 15 % ; cette concordance approchée montre donc que le courant transitoire direct correspondrait à une accumulation d'électricité par le matériau, récupérable au moins pour la plus grande partie, à la décharge ; et qu'en outre le passage du courant stationnaire n'entraîne pratiquement pas de telle accumulation récupérable. En particulier, cette dernière proposition reste encore valable lorsque la quantité d'électricité intégrée au cours du temps correspondant au régime stationnaire de charge est plusieurs fois celle correspondant au régime transitoire.

L'influence de la résistance extérieure sur le

courant de décharge conduit à penser que les charges accumulées seraient situées au voisinage des électrodes ; on doit noter en outre, que les lois (2.1) et (2.2) ne sont pas physiquement acceptables et ne peuvent être qu'une forme approchée d'une loi plus complexe ; en effet, l'intégration de ces deux lois sur toute l'échelle de temps s'étendant de zéro à l'infini conduirait à une absorption d'électricité en quantité infinie. Effectivement, sur la figure 11 nous pouvons constater que lorsque t devient suffisamment grand, la loi (2.2) n'est plus valable ; les courbes de décharge dans les coordonnées du graphique ne sont plus rectilignes mais possèdent une concavité tournée vers le bas, indiquant une décroissance plus rapide de i que celle indiquée par (2.2).

Cette validité limitée de (2.2) restreint la sûreté de l'affirmation énoncée au paragraphe précédent à propos de la comparaison des valeurs de A, A', n et n'. Cependant, un désaccord lié aux zones des courbes de charge et de décharge où (2.1) et (2.2) ne sont plus applicables, ne peut être que d'importance limitée.

En conclusion, nous constatons que les phénomènes transitoires du type I observés sur les polyamides sont analogues à ceux observés pour le mica (6), (7), le quartz (8) et divers polymères (9). Ce type de phénomène transitoire est donc très général et se manifeste sur des substances très différentes tant au point de vue de leurs propriétés physiques, qu'au point de vue de leur structure, substances dont le seul point commun est la faible conductivité.

2.1.2. Phénomène transitoire du type II. — Nous avons également observé un courant de régime transitoire d'un type différent, sur des éprouvettes qui présentaient cette fois des conductivités suffisamment élevées. Ces éprouvettes étaient toutes très hydratées ou portées à des températures élevées mais néanmoins inférieures à la température critique de stabilité du taux d'hydratation.

L'allure de ce courant transitoire est totalement différente de celle du précédent, sa reproductibilité est beaucoup plus mauvaise, ce qui en rend l'étude plus difficile. Cette mauvaise reproductibilité traduirait une modification de l'éprouvette due au passage du courant. Le temps nécessaire pour que l'éprouvette reprenne son comportement initial lorsque la même tension est de nouveau appliquée, est d'autant plus long que la valeur et la durée de la charge ont été plus élevées.

Afin d'éviter d'allonger démesurément la durée d'un essai, nous avons observé le phénomène transitoire pendant un temps relativement court ; dans la plupart des cas, l'intervalle de temps d'observation a été de 1 minute et exceptionnellement de 5 minutes.

Contrairement à ce qui se passe pour les phénomènes transitoires du type I, la température accroît les amplitudes absolue et relative de ce phénomène transitoire II.

La variation au cours du temps de l'intensité dépend également de la tension, ainsi que le montre la figure 12. Dans les coordonnées du graphique, la forme des courbes intensité-temps ne se conserve pas, à l'inverse du cas des phénomènes transitoires du type I. La loi d'Ohm n'est pas suivie, en outre, la conductivité stationnaire ne peut être nettement définie.

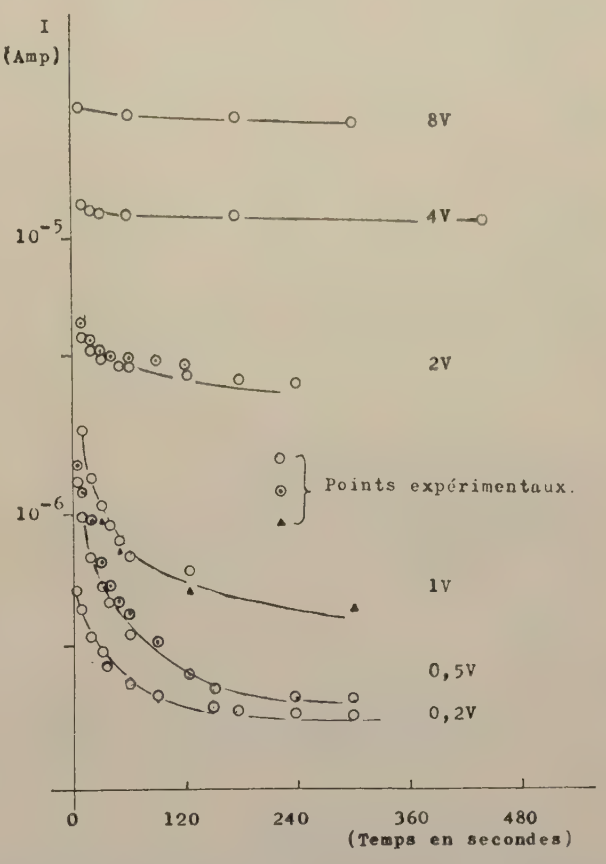

Fig. 12. — Variation du courant transitoire du type II présenté par une éprouvette de polyamide 6-6 à 107 °C pour différentes valeurs de la tension appliquée.

L'amplitude de variation du courant transitoire dépend du taux d'hydratation de l'éprouvette ; l'éprouvette la plus déshydratée présente l'amplitude initiale la plus faible. L'augmentation du taux d'humidité a une influence de même sens qu'un accroissement de la température. Lorsque les polyamides sont susceptibles d'absorber suffisamment d'eau — ceci sera le cas des polyamides très hydrophiles, tels que les polyamides 6 et 6-6 — ils peuvent présenter des phénomènes transitoires du type II dès la température ordinaire.

Ce type de phénomène transitoire, bien qu'il se

manifeste dès que la densité de courant atteint 10^{-5} A/cm², ne semble pas uniquement dû à cette valeur relativement élevée : il a été possible de faire passer des densités de courant de 10^{-7} A/cm² à travers une feuille de polyamide 6-6 sous des tensions de 50×10^3 V/cm, sans observer de régime transitoire apparent appréciable à 46 °C ; alors qu'auparavant en faisant passer des courants de 10^{-8} A/cm² à travers cette même éprouvette sous des tensions de 1 V/cm à 147 °C, le régime transitoire était apparent.

La variation du courant de régime transitoire du type II au cours du temps n'obéit à aucune loi simple.

Lorsque ce phénomène transitoire apparaît, l'éprouvette se polarise ; cependant, nous n'avons pas observé de tension due à cette polarisation dépassant deux volts, malgré des tensions appliquées très élevées. Cette polarisation est donc différente de celle décrite précédemment, en outre, elle est mesurable directement grâce à sa faible valeur à l'aide de notre millivoltmètre à haute impédance.

Contrairement, à ce qu'on observe dans le cas de la polarisation du type I la tension de polarisation du type II décroît assez rapidement au cours du temps, bien que les bornes ne soient pas connectées. Cette décroissance rapide est liée à l'existence d'une conductivité relativement élevée de l'éprouvette qui favorise l'annulation de la polarisation par circulation interne de courant.

Si les bornes de l'éprouvette sont court-circuitées par un galvanomètre, nous observons un courant de sens opposé au courant direct transitoire ; sa variation au cours du temps est donnée par la figure 13 pour quelques valeurs de la tension appliquée. Nous constatons que le courant de décharge est peu dépendant de la valeur de la tension appliquée à la charge. Les quantités d'électricité restituées par le matériau lors de la décharge sont de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} coulombs pour des tensions appliquées de 50 volts.

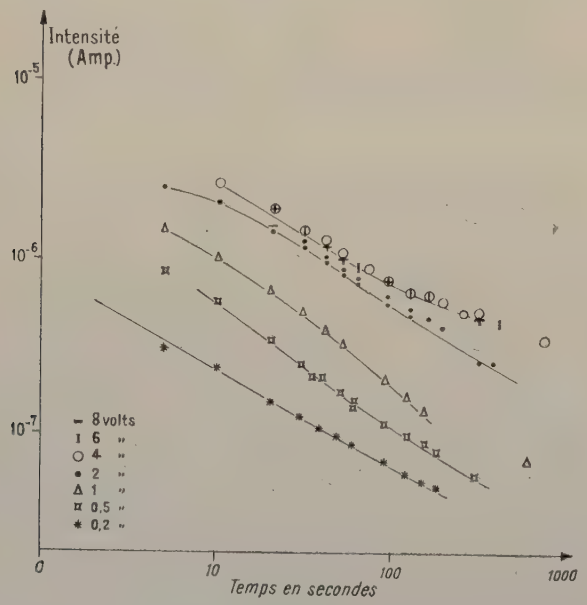

Fig. 13. — Courbes représentant les courants de décharge relatifs au phénomène transitoire du type II présentés par une éprouvette de polyamide 6-6 à 107 °C pour différentes valeurs de la tension appliquée. (Durée d'application de la tension égale à 300 secondes.)

2.2. **Influence de la température sur la conductivité.** — Il découle de l'étude précédente des régimes transitoires que la conductivité de tous les polyamides, accrue par une élévation de température, présente lorsque cette dernière varie dans un intervalle suffisamment étalé trois comportements distincts divisant cet intervalle en trois domaines :

— Dans un domaine *A*, correspondant aux valeurs inférieures de la température, l'éprouvette de polyamide présente des phénomènes transitoires du type I décrit précédemment. Dans un domaine *C* correspondant aux valeurs supérieures de la température l'éprouvette présente à nouveau des phénomènes transitoires, d'un type différent appelé type II, également décrits. Enfin, dans le domaine médian *B* aucun phénomène transitoire n'est apparent ; nous obtenons directement une conductivité stable au cours du temps, donc unique et bien définie correspondant à un comportement semblable à celui d'un semiconducteur.

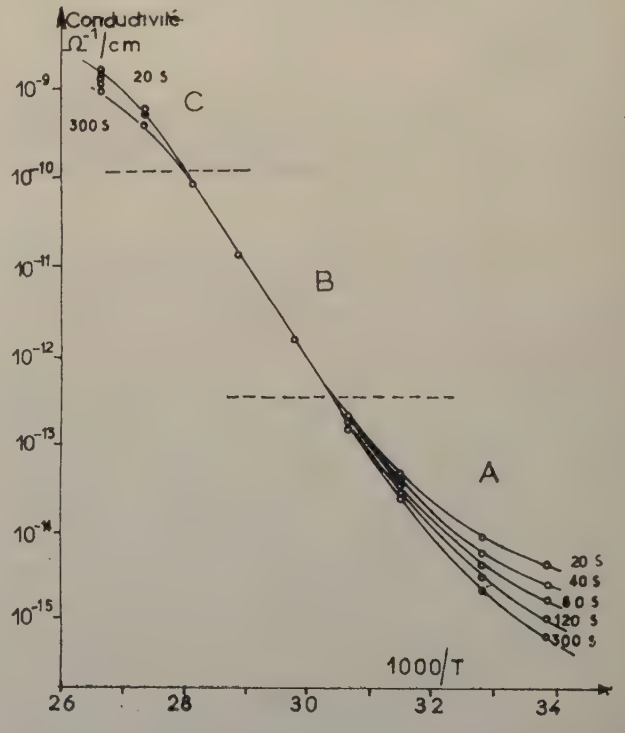

Fig. 14. — Régimes de conductivité présentés par une éprouvette de polyamide 6-6 déshydratée sous vide phosphorique.

Cette division est apparente sur le graphique 14 qui exprime la variation avec la température de l'intensité mesurée au bout de différents temps de charge. Nous constatons que dans les domaines A et C, les courbes isotemps conductivité-température sont fonction de l'instant de la mesure, elles ne peuvent individuellement être utilisées pour caractériser le matériau. Une énergie d'activation apparente exprimée par la pente d'une courbe quelconque conductivité-température ne peut de ce fait être utilisée comme caractéristique simple de l'influence de la température en dehors du domaine B.

Cependant, les valeurs de l'énergie d'activation apparente pour un instant donné, sont toujours très inférieures dans les domaines A et C à ce qu'elles sont dans le domaine médian.

TABLEAU 2

Polyamide	Taux d'humidité %	Température en degré K	Énergie d'activation en eV
—	—	—	—
	1,06		
	1,06	302°	2,6
	1,06	322°	1,8
Polyamide 11	1,06	382°	1,1
	0,18	312°	2,4
	0,18	382°	1,3
	12.		0,65*
	10.		0,75*
	8,5		0,84*
	7	294°	1
Polyamide 6	7	345°	0,75
	5,04	294°	1,4
	5,04	357°	0,9
	1	303°	1,3
	1	345°	0,9
	1	370°	0,6
	3,25	294°	2,5
	3,25	302°	2,3
	3,25	322°	1,6
	4,6	294°	1,9
	4,6	302°	1,6
	4,6	312°	1,1
Polyamide 6-6	6,6	294°	1,3
	6,6	302°	1,1
	6,6	312°	1
	8,5	294°	1,1
	8,5	302°	0,9
	8,5	312°	0,75
	8,9	294°	1
	8,9	302°	0,83
	8,9	312°	0,71

* Valeur moyenne.

Dans le domaine C, la conductivité initiale seule, est facilement reproductible ; il est raisonnable à notre sens de la choisir comme conductivité caractéristique du matériau ; expérimentalement, ce choix permet en outre d'éviter les modifications de l'éprouvette qu'entraînerait une application prolongée de la tension. Nous avons donc choisi de décrire la variation de la conductivité en fonction de la température par la courbe composée de la courbe conductivité stationnaire-température dans les domaines A et B et de la courbe conductivité initiale-température dans le domaine C.

Par la suite, nos résultats se rapporteront à cette courbe composite de variation d'une conductivité standard.

Les courbes conductivité-température ainsi définies ne sont pas des droites et ne peuvent être représentées par une fonction type

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-W/kT) \qquad (2.3)$$

qu'en considérant l'énergie d'activation W, comme une fonction de la température. Les figures 14 et 10 montrent que l'énergie d'activation W augmente avec la température, pour passer par un maximum dans le domaine B et diminue ensuite vers les valeurs élevées de T. Il est possible que la décroissance observée vers les températures basses soit

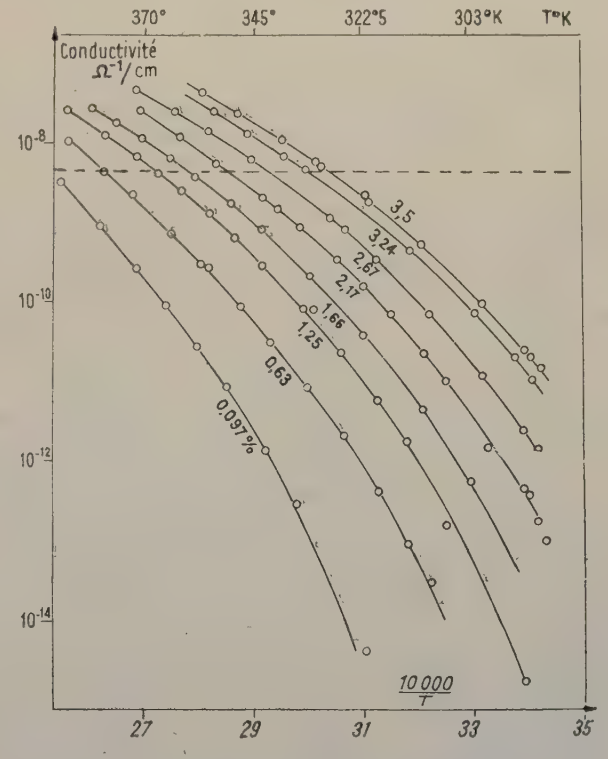

Fig. 15. — Courbes conductivité standard-température d'une éprouvette de polyamide 6-10 pour différents taux d'hydratation. (Les points au-dessus de la ligne pointillée correspondent à la conductivité initiale de l'éprouvette.)

liée au fait que les régimes stationnaires ne sont alors pas atteints.

Les tableaux II donnent quelques valeurs de W, pour différentes températures. Les polyamides possèdent une variation thermique de la conductivité analogue à celle observée par Fuoss [10] pour un composé polyvinylique.

En général, une telle variation de l'énergie d'activation vis-à-vis de la température traduit un mécanisme complexe ou des modifications des propriétés du milieu avec la température.

L'allure des courbes conductivité-température n'est pas fondamentalement modifiée par la présence des molécules d'eau absorbées (*fig.* 15). Dans les coordonnées semi-logarithmiques du graphique, les courbes correspondant aux divers taux d'hydratation peuvent être considérées comme se déduisant approximativement les unes des autres, par une translation parallèle à l'axe des températures.

L'instabilité du taux d'humidité vers les températures élevées interdit l'étude au delà de la température critique de stabilité pour chaque taux étudié. Aucun point singulier des courbes n'est apparent aux environs des températures de transition vitreuse. Les tableaux III et IV donnent les valeurs de l'énergie d'activation pour quelques valeurs du taux d'humidité : le premier à conductivité constante, le second à température constante.

TABLEAU 3

VARIATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION DU POLYAMIDE 11 EN FONCTION DU TAUX D'HUMIDITÉ A CONDUCTIVITÉ CONSTANTE

TAUX D'HUMIDITÉ EN %	ÉNERGIE D'ACTIVATION EN eV à 10^{-12} Ω^{-1} cm^{-1}	à 10^{-10} Ω^{-1} cm^{-1}
0,18	2,4	1,7
0,93	2,2	1,6
1,06	2,1	1,5
1,7	1,9	1,4
2,1	1,8	1,35

TABLEAU 4

VARIATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION DU POLYAMIDE 11 EN FONCTION DU TAUX D'HUMIDITÉ A TEMPÉRATURE CONSTANTE

TEMPÉRATURE	TAUX D'HUMIDITÉ EN %	ÉNERGIE D'ACTIVATION EN eV
49°5	0,18	2,3
	0,93	1,9
	1,06	1,6
	1,7	1,5
	2,1	1,4

2.3. **Étude quantitative de l'influence de la présence d'humidité sur la conductivité standard.** — La présence des molécules d'eau a une influence, décrite à la fin du paragraphe précédent, qui est qualitativement la même pour tous les polyamides et se traduit par une augmentation de la conductivité standard. Les figures 16 et 17 décrivent cette influence pour plusieurs températures imposées. Les résultats montrent qu'aux faibles valeurs du taux la conductivité standard est approximativement représentée par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\alpha m / m_0). \tag{2.4}$$

Par contre aux taux élevés elle peut être représentée par une équation de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 (m/m_0)^n \tag{2.5}$$

où n et α sont deux constantes du matériau pour une température donnée ; m et m_0 sont respectivement la masse d'eau absorbée et la masse de l'éprouvette la plus déshydratée ; σ_0 et σ_0' sont deux constantes qui dépendent de la température et de la nature du polymère. En fait, les points correspondant aux faibles valeurs du taux d'humidité sont assez mal définis et la représentativité de

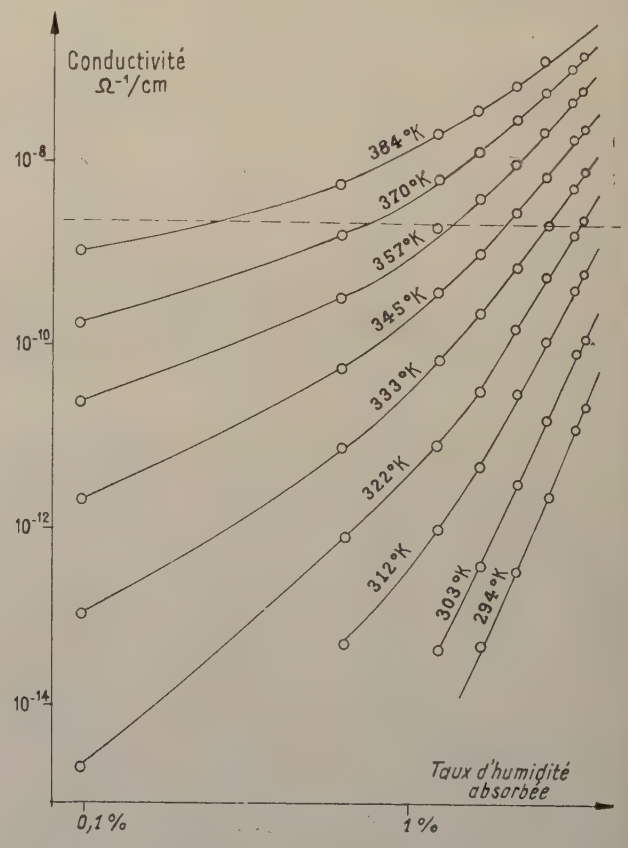

FIG. 16. — Variation de la conductivité standard présentée par une éprouvette de polyamide 6-10 en fonction de la teneur en humidité. (Les points situés au-dessus de la ligne pointillée correspondent à la conductivité initiale de l'éprouvette.)

ces points n'est que limitée. En outre, les points correspondant aux valeurs élevées de la conductivité représentent les conductivités initiales de l'éprouvette dans le cas où des phénomènes transitoires du type II sont apparents.

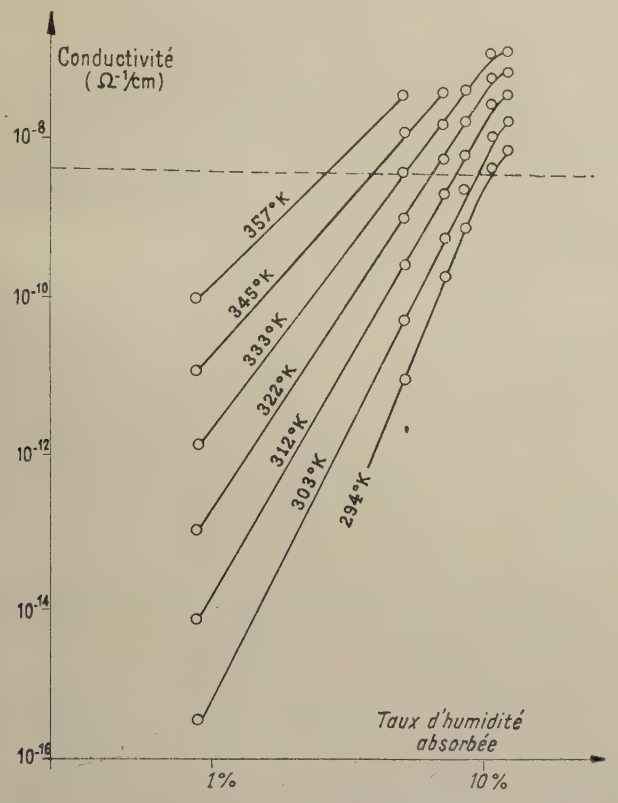

FIG. 17. — Variation de la conductivité standard présentée par une éprouvette de polyamide 6, en fonction de la teneur en humidité pour différentes températures. (Les points situés au-dessus de la ligne pointillée correspondent à la conductivité initiale de l'éprouvette.)

L'augmentation de la température abaisse les valeurs de n et de α ; le tableau V donne les valeurs numériques de ces constantes à différentes températures pour les divers polyamides étudiés. Les polyamides les plus hydrophiles nous ont offert le plus large domaine d'exploration de cette influence de l'humidité. Les valeurs de n obtenues sont relativement peu élevées par rapport à celles obtenues sur les protéines.

Il est évident que lorsque l'intervalle de variation du taux d'humidité pour un polyamide est restreint, les résultats peuvent valablement être exprimés empiriquement par plusieurs fonctions. Par exemple, la conductivité du polyamide 6-10 peut être représentée en fonction du taux d'eau absorbée par une loi du type :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-A/m^{1/2}) \qquad (2.6)$$

proposée par ailleurs [11].

TABLEAU 5

POLYAMIDE	0 °K	n	α
	303	4,56	
	312	4,47	8,15
	322	3,34	6,77
Polyamide 11	333	2,83	5,78
	345	2,59	4,74
	357	2,21	3,73
	370	2,01	3,41
	384	1,65	2,55
	294	8,2	
	303	7,55	
	312	6,2	
	322	5,38	10,8
Polyamide 6-10	333	4,66	7,65
	345	4,1	6,12
	357	3,6	4,75
	370	3,14	3,91
	384	2,33	2,95
	294	8,33	
	303	6,95	
	312	6	
Polyamide 6-6	322	4,95	
	333	4,77	
	345	4,06	
	357	3,65	
	294	8,40	
	303	6,9	
	312	6,1	
Polyamide 6	322	5,3	
	333	4,6	
	345	3,86	
	357	3,40	

2.4. **Influence de la tension.** — L'influence de la tension sur la conductivité des polyamides a été indiquée au cours des chapitres précédents ; nous la rappellerons brièvement.

Le phénomène transitoire du type I, obéit dans les limites des champs appliqués, à la loi d'Ohm (*fig.* 9) ; par contre, les phénomènes transitoires du type II ne suivent pas cette loi, sauf en ce qui concerne le courant initial.

Dans le domaine B, le courant stationnaire obéit à la loi d'Ohm et s'établit instantanément d'après la définition même du domaine B.

2.5. **Influence de l'histoire électrique antérieure.** — L'influence de l'histoire électrique antérieure n'est apparente que dans le cas où la réponse du matériau vis-à-vis de la contrainte (en l'occurrence la tension appliquée) n'est pas instantanée.

Dans les domaines où les phénomènes transitoires I se manifestent, les essais antérieurs ont une

influence qui dépend de l'intervalle de temps qui s'est écoulé depuis le dernier essai et s'annule pratiquement au bout de temps de repos suffisamment élevés.

Il en est de même pour les cas de phénomènes II à condition que les essais antérieurs n'aient pas modifié le matériau. Dans le domaine où les phénomènes transitoires sont indécelables l'histoire antérieure n'a aucune influence.

3. DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

Malgré l'abondance relative de l'ensemble des données disponibles sur les phénomènes de conductivité présentés par les polyamides et les substances voisines, il ne nous semble pas actuellement possible de déterminer avec sûreté l'origine de ceux-ci.

L'ensemble de nos résultats peut être interprété aussi bien par les hypothèses telles que celles de King et Medley [12] fondées sur la dissociation ionique, qu'à l'aide des hypothèses électroniques utilisées par Eley pour les protéines. En particulier, la forme de l'activation thermique peut être justifiée à partir de ces deux hypothèses. Nous ne développerons donc pas ici l'analyse quantitative des conséquences qui découleraient de celles-ci, mais nous tenterons d'apporter quelques éléments supplémentaires de choix à partir d'une analyse qualitative de nos résultats d'expérience.

Les renseignements les plus intéressants que nous puissions tirer des résultats exposés, seront ceux qui proviendraient, d'une part, de la comparaison des résultats obtenus ici sur les divers polyamides, d'autre part, de la comparaison de l'ensemble des données que nous avons réunies [1] avec celles antérieurement publiées pour d'autres polymères.

L'ensemble des résultats montre pour les polyamides synthétiques l'existence de trois régimes de conductivité qui peuvent être observés sur une même éprouvette pourvu que les divers facteurs physico-chimiques qui agissent sur la conductivité varient dans un intervalle suffisamment grand.

Ces trois régimes se situent à des niveaux de conductivité différents : le régime transitoire du type I s'observe pour les conductivités stationnaires faibles, inférieures à 10^{-12} ou 10^{-13} $\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$; le régime transitoire du type II est observé lorsque la conductivité initiale est supérieure à 10^{-8} ou 10^{-9} $\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$; le régime de conductivité sans phénomène transitoire est obtenu lorsque la conductivité est comprise entre 10^{-8} et 10^{-13} $\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$.

Il nous semble raisonnable d'après la continuité des variations observées pour la conductivité standard en fonction des divers paramètres, de postuler l'identité des origines de la conductivité dans le domaine B et de la conductivité stationnaire dans le domaine A. Les trois phénomènes qui doivent être discutés sont donc : la conductivité stationnaire dans les domaines A et B ; la conductivité de régime transitoire du type I, la conductivité dans son ensemble lorsque des régimes transitoires du type II sont observables.

L'existence de ces trois régimes de conductivité permet *a priori* d'envisager trois origines différentes du phénomène.

Le phénomène transitoire du type I est remarquable par le fait qu'il apparaît systématiquement lorsque la conductivité stationnaire est assez faible. Le mécanisme qui donne naissance à ce phénomène transitoire ne doit pas être lié directement à la nature de la conductivité, ni à la structure de la substance puisque ce phénomène transitoire a été observé sur des composés très différents tels que les divers polymères solides, les cires isolantes, les micas, les quartz [7], les céramiques [8], les verres et divers autres sels solides. Nous constatons que la valeur faible de la conductivité semble être la condition nécessaire pour l'observation de ces phénomènes transitoires. Il nous semble que cette condition soit également suffisante, ce qui implique que l'apparition du phénomène transitoire I soit une conséquence de la faible valeur de la conductivité.

La polarisation qui engendre ce phénomène transitoire ne peut être d'origine électronique intramoléculaire, puisque les constantes de temps correspondantes sont de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-15} secondes. La polarisation dipolaire dont les constantes de temps sont généralement inférieures à 10^{-2} secondes, peut en grande partie être éliminée quoi qu'il reste possible que la structure macromoléculaire des composés étudiés entraîne l'existence d'une fraction notable du spectre de dispersion dipolaire au niveau des temps les moins élevés. Cependant, pour compléter la relation de cause à effet découlant de cette dernière possibilité, il resterait à établir qu'à dispersion diélectrique semblable, les conductivités sont du même ordre de grandeur. Rien ne nous permet actuellement de retenir cette hypothèse.

L'obéissance à la loi d'Ohm du courant transitoire I, implique l'existence, antérieurement à l'application du champ, des charges transportées pour l'établissement de la polarisation.

Il est donc possible, en relation avec l'hypothèse émise par Wagner [13], de supposer que ce régime transitoire pourrait correspondre simplement à la charge du condensateur que constitue la cellule à la condition que le diélectrique soit doté d'une conductivité locale fluctuant d'un point à un autre.

Les conditions dans lesquelles se manifestent les courants de régime transitoire du type II, l'influence de la valeur de la tension sur la variation de ces courants, l'existence d'une polarisation qui ne dépasse pas deux volts, quelle que soit la valeur et la durée d'application de la tension, la constance approximative de la quantité d'électricité observée

lorsque les tensions appliquées sont de plus en plus grandes, conduisent à penser que le courant correspondant au régime transitoire du type II est au moins en grande partie d'origine ionique et que sa diminution est liée à l'épuisement de l'espèce ionique porteuse au voisinage des électrodes.

L'influence de la présence des molécules d'eau absorbées sur la conductivité suggère que les ions de conduction sont en grande majorité des protons qui proviendraient de la dissociation des espèces acide-base contenues dans la solution constituée par l'ensemble des molécules d'eau et des fonctions amide.

Le courant stationnaire des domaines *A* et *B* ne saurait être de même type ionique que le courant transitoire du domaine *C*, comme l'indiquent les résultats obtenus à propos de la comparaison des comportements à densités de courants comparables respectivement dans les domaines *B* et *C* (paragraphe influence de la température).

En effet, on comprendrait mal que l'épuisement de la même espèce porteuse n'intervienne pas pour des quantités d'électricité transférées voisines dans les deux cas.

Dans ces conditions, cette conductivité doit pouvoir être interprétée, soit par un mécanisme de transport d'ions suivi d'une recombinaison des espèces formées aux deux électrodes après diffusion ou migration à travers l'éprouvette, soit purement et simplement par une origine électronique. L'absence totale de régime transitoire à toutes les échelles de temps et d'amplitude étudiées joue en faveur de la seconde hypothèse. Dans ce cas, les molécules d'eau joueraient le rôle d'une impureté acceptrice ou donneuse d'électrons, celles-ci se fixant au niveau des groupes polaires — CONH — du réseau polyamidique. En l'absence de ces molécules d'eau fixées, les polyamides ne possèdent qu'une conductivité si faible qu'elle est de l'ordre de celle des matériaux réputés les plus isolants. Seul leur caractère hydrophile leur confère les conductivités relativement élevées observées au cours des essais technologiques.

Cette constatation permet de conclure que le réseau polyamidique constitué de groupes — CONH — en interaction mutuelle hydrogène n'est pas intrinsèquement conducteur à un niveau notable. En étendant ce résultat aux protéines, nous pouvons conclure que les protéines déshydratées ne sauraient présenter des conductivités électroniques élevées, du seul fait des fonctions CO — NH qu'elles contiennent. Au cas où l'expérience fournirait des résultats contraires, la conductivité élevée observée ne saurait être due aux seuls groupes CONH, mais également aux autres groupements conjugués présents en particulier aux hétérocycles. Cette conclusion semble être confirmée par l'expérience ; en effet, les conductivités observées sur les protéines déshydratées sont toutes très faibles [14], [13].

La recherche des mécanismes de transmission d'énergie à l'intérieur de milieux biologiques ne saurait donc se faire uniquement sur la base de transferts électroniques liés au seul groupement amidique. Il est probable d'ailleurs que les mécanismes de conduction ionique correspondent, pour les protéines comme pour les matériaux que nous avons étudiés, à un nombre de transport total voisin de l'unité, dès que le taux d'humidité devient égal à quelques pour cent.

Conclusion. — L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude montre la remarquable unité du comportement des polyamides du point de vue de conductivité vis-à-vis des différents facteurs physico-chimiques. Les polyamides forment donc un groupe très homogène, celui-ci ne se différenciant qualitativement pas du groupe des protéines et plus généralement de celui des substances macromoléculaires hydrophiles.

Les éléments expérimentaux que nous avons obtenu, nous ont permis de tenter de clarifier les divers processus de transfert de charge susceptibles d'intervenir. Il nous semble difficile d'extraire plus d'informations d'une étude expérimentale directe des phénomènes de conductivité. Des progrès ultérieurs quant à l'établissement de leur origine, ne nous semblent susceptibles d'être déduits que de l'analyse de résultats obtenus par une étude de phénomènes liés à la conductivité : mobilité de porteurs, photoconductivité, effet Hall, etc..., et non des mesures de conductivité proprement dites.

Manuscrit reçu le 29 janvier 1963.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *J. Physique*, 1963, **24**, 330.
[2] Szent-Gyorgyi, *Nature*, 1941, **148**, 157.
[3] Eley (D. D.) et Spivey (D. I.), *Trans. Faraday Soc.*, 1960, **56**, 1432.
[4] Evans (M. C.) et Gergely (J.), *Biochim. Biophys. Acta*, 1949, **3**, 188.
[5] Davis (K. M. C.), Eley (D. D.) et Snart (R. S.), *Nature*, 1960, **186**, 724.
[6] Lacoste (R.), *Thèse*, Toulouse, 1959.
[7] Cole (M. S.) et Cole (R. H.), *J. Chem. Physics*, 1942, **10**, 98.
[8] Wenden (H. E.), *The Amer. Mineralogist.*, 1957, **42**, 859.
[9] Munick (R. J.), *J. Appl. Physics*, 1957, **27**, 1114.
[10] Fuoss (R. M.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 369.
[11] Baxter (S.), *Trans. Faraday Soc.*, 1943, **39**, 207.
[12] King (G.) et Medley (J. A.), *J. Col. Sci.*, 1949, **4**, 9.
[13] Wagner, *Ann. Physik*, 1913, **53**, 00.
[14] Eley (D. D.) et Spivey (D. I.), *Trans. Faraday Soc.*, 1962, **58**, 411.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Absorption de l'eau par les substances macromoléculaires solides.

Vu et approuvé :
Paris, le 13 juin 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Absorption de l'eau par les substances
macromoléculaires solides.